
Untersuchung zur Hydrothermalen Carbonisierung an Modellsubstanzen

Dissertation

Dipl.-Ing. Miriam Liebeck

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Miriam Liebeck
aus Bensheim

Referent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferent:	PD Dr. S. Immel
Tag der Einreichung:	18. März 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	05. Mai 2014

Darmstadt 2015

D17

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom September 2009 bis August 2012 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Veröffentlichungsliste

Beiträge in Fachzeitschriften

„Hydrothermal carbonization of model biomass“, M. Liebeck, A. Drochner, H. Vogel, in preparation.

„A sustainable concept for the supply of pure CO₂ as C-source for solar fuels“, M. Liebeck, T. Dörr, H. Vogel, *Chem. Bio. Eng.* **2014**, 1, 2, 60-66.

„Ein nachhaltiges Konzept zur Bereitstellung von reinem CO₂ als C-Quelle für Solarfuels-Synergien zwischen Biokohle und Biogas“, M. Liebeck, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85, 5, 618-624.

„Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydraten: Eine kinetische und mechanistische Studie“, M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85, 4, 516-522.

„Hydrothermale Carbonisierung- Rückschlüsse von Modellkomponenten auf reale Biomasse“, M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2012**, 84, 8, 1311-1312.

„Kinetische Untersuchungen zur hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse mittels DRIFTS“, M. Liebeck, S. Kohl, A. Drochner, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 9, 1444-1445.

Konferenzbeiträge

M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, „Hydrothermale Carbonisierung -Rückschlüsse von Modellkomponenten auf reale Biomassen-“, Poster, 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung, 10.-13. September 2012, Karlsruhe.

M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, “Eine kinetische und mechanistische Studie über die Hydrothermale Carbonisierung an Modellkomponenten“, Vortrag, Jahrestreffen Reaktionstechnik, 14.-16. Mai 2012, Würzburg.

M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, “Über den Einfluss von Homogenkatalysatoren auf die Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse“, Poster, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2012, Weimar.

M. Liebeck, A. Drochner, H. Vogel, “Kinetic and mechanistic studies of the Hydrothermal Carbonisation based on model compounds“, Vortrag, Greener Chemistry for Industry, 12.-14. Dezember 2011, Lille (Frankreich).

M. Liebeck, A. Drochner, H. Vogel, “Influence of Additives and Heating Rate on the Hydrothermal Carbonization of Biomass“, Vortrag, 8th European Congress of Chemical Engineering, 25.-29. September 2011, Berlin.

M. Liebeck, A. Drochner, H. Vogel, “Die Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse - Einfluss von Säuren, Basen und Salzen auf Kinetik und Mechanismus-“, Vortrag, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker und Jahrestreffen Reaktionstechnik, 16.-18. März 2011, Weimar.

M. Liebeck, S. Kohl, A. Drochner, H. Vogel, “Kinetische Untersuchungen zur Hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse mittels DRIFTS“, Vortrag, 28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung, 21.-23. September 2010, Aachen.

Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist
nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein
Kind vor der Märchenwelt.

Marie Curie (1867-1934)

Danke...

An Herrn Prof. H. Vogel für die interessante Themenstellung, die Betreuung dieser Arbeit und die vielen Erfahrungen und schönen Erinnerungen.

An Herrn Prof. A. Drochner für die vielen nicht nur fachlichen Diskussionen, Hilfestellungen und die erbrachte Unterstützung.

An Herrn Immel für die fachliche Unterstützung und die Übernahme des Korreferats.

Dem gesamten Arbeitskreis, für die wunderschöne Augenblicke und die tollen Erinnerungen, die diese Zeit, einzigartig und unglaublich wertvoll gemacht haben. Insbesondere möchte ich bei Tina Petzold, Thi Thu Hang, Heiner Busch, Nadine Menning, Melanie Schumann, Nadine Dürr für die vielen gemeinsamen Stunden und Abende bedanken.

An Christian Pfeifer und Elisabeth Hocke, die durch ihre Vertiefungsarbeiten und die dadurch entstandenen fachlichen Diskussionen und einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Der Werkstatt, allen voran Herrn Jung und Herrn Gunkeln, sowie Herrn Walter David, die mit ihrer Fachkompetenz und Hilfsbereitschaft eine zuverlässige Unterstützung und Bereicherung waren.

An meine Familie für die immerwährende Unterstützung und Geduld.

Abkürzungsverzeichnis

BtL	Biomass to liquid
CaF	Calciumfluorid
C _{eff}	Kohlenstoffeffizienz
DRIFTS	Diffuse Reflexions Infrarot Fourier-Transformations-Spektroskopie
FT-IR Spektroskopie	Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie
Furfural	Furan-2-aldehyd
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
HTV	Hydrothermale Vergasung
HTU	Hydrothermale Verflüssigung
HTW	high temperature water
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IR	Infrarot
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride Detektor
Ofg	Oberflächengruppe
TG	Thermogravimetrie

1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis	i
2. Einleitung	- 1 -
3. Wissenslücke und Aufgabenstellung	- 7 -
4. Theoretischen Grundlagen	- 8 -
4.1. Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydraten	- 11 -
4.2. Hydrothermale Carbonisierung von ligninhaltigen Komponenten	- 21 -
4.3. Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Aminosäure	- 29 -
4.4. Reaktionen zwischen Kohlenhydraten und Proteinen	- 42 -
4.5. Aufgabe des Wassers bei hydrothermalen Behandlungen	- 50 -
4.6. Analyse kohleartiger Strukturen und ihrer Oberflächengruppen	- 57 -
5. Experimentelles	- 66 -
5.1. Apparatives	- 66 -
5.1.1. Reaktorsystem	- 67 -
5.1.2. DRIFT-Spektroskopie	- 69 -
5.1.3. Elementaranalyse	- 70 -
5.1.4. Karl-Fischer-Verfahren	- 70 -
5.1.5. HPLC-Systeme	- 72 -
5.1.6. Mikro-Destille	- 72 -
5.1.1. IR-Gas-Analyse	- 72 -
5.1.2. Temperatur programmierte Desorptionsmessungen	- 73 -
5.2. Präparatives	- 74 -
5.2.1. Reaktionsdurchführung	- 74 -
5.2.2. Verwendete Chemikalien	- 77 -
5.2.3. DRIFTS-Messungen	- 78 -
5.2.4. Banden-Simulation	- 79 -
5.2.5. Karl-Fischer-Verfahren	- 80 -
5.2.6. HPLC-Messung	- 80 -
5.2.7. IR-Gas-Analyse	- 80 -

6. Ergebnisse der hydrothermalen Umsetzung von Kohlenhydraten	- 82 -
6.1. Identifizierung und Quantifizierung der IR-Banden	- 84 -
6.2. Cellulose	- 92 -
6.2.1. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 92 -
6.2.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen	- 97 -
6.2.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Cellulose	- 101 -
6.3. Cellobiose	- 114 -
6.3.1. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 114 -
6.3.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen	- 117 -
6.3.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Cellobiose	- 119 -
6.4. Glucose	- 130 -
6.4.1. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 130 -
6.4.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen	- 133 -
6.4.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Glucose	- 136 -
6.5. Fructose	- 147 -
6.5.1. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 147 -
6.5.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen	- 151 -
6.5.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Fructose	- 153 -
6.6. Variation der Heizrate bei der HTC von Cellulose und Glucose	- 164 -
6.6.1. Einfluss auf die Umsetzung von Cellulose	- 164 -
6.6.2. Einfluss auf die Umsetzung von Glucose	- 167 -
6.6.3. Ergebnisse und Diskussion	- 169 -
6.7. Zusammenfassung und Diskussion	- 171 -
7. Hydrothermale Carbonisierung von Lignin	- 185 -
7.1. Hydrothermale Umsetzung von der Lignin-Modellkomponente Protobind 1000	- 185 -
7.1.1. Einfluss der Temperatur	- 185 -
7.1.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen	- 188 -
7.1.3. Einfluss von Zusätzen bei der HTC von Lignin	- 192 -
7.2. Zusammenfassung und Diskussion	- 203 -
8. Hydrothermale Carbonisierung von Gemischen aus Modellkomponenten	- 209 -
8.1. Umsetzung von Gemischen aus Lignin und Glucose	- 209 -

8.1.1. Kinetische Untersuchungen	- 209 -
8.1.2. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 211 -
8.1.3. Einfluss von Zusätzen	- 214 -
8.2. Umsetzung von Gemischen aus Lignin und Cellulose	- 216 -
8.2.1. Kinetische Untersuchungen	- 217 -
8.2.2. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 219 -
8.2.3. Einfluss von Zusätzen	- 221 -
8.2.4. Variation der Massenanteile	- 223 -
8.3. Zusammenfassung und Diskussionen der erhaltenen Ergebnisse zur HTC von Lignin/Kohlenhydrat-Gemischen	- 226 -
8.4. Umsetzung von Casein und Glucose	- 232 -
8.4.1. Kinetische Untersuchungen	- 232 -
8.4.2. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 234 -
8.4.3. Einfluss der Zusätze	- 237 -
8.4.4. Variation der Massenanteile	- 240 -
8.5. Umsetzung von Casein und Cellulose	- 242 -
8.5.1. Kinetische Untersuchungen	- 242 -
8.5.2. Einfluss der Reaktionstemperatur	- 244 -
8.5.3. Einfluss der Zusätze	- 247 -
8.6. Zusammenfassung und Diskussionen der erhaltenen Ergebnisse zur HTC von Casein/Kohlenhydrat-Gemischen	- 249 -
9. Zusammenfassung	- 255 -
10. Ausblick	- 263 -
11. Literaturverzeichnis	- 264 -
12. Anhang	- 273 -

2. Einleitung

Um auch zukünftigen Generationen einen hohen Lebensstandard zu garantieren wird eine Ressourcen-bewusste Lebensführung immer wichtiger. Eine der nachhaltigsten Energiequellen für die nächsten Milliarden Jahre ist die Sonne. Folglich ist die Nutzung der Sonnenstrahlung eines der zentralen Themen in der Energieforschung. In Projekten wie Desertec werden Sonnenkollektoren an Orten mit hoher Sonneneinstrahlung aufgestellt, um diese Energie zu bündeln und nutzbar zu machen [Des-11]. Ein Problem ist jedoch der Transport der Energie zu den menschlichen Ballungszentren. Dies kann zum einen über elektrische Leitungen (Gleichstrom) geschehen, aber auch eine chemische Speicherung der Energie zum Beispiel in Alkanen birgt Vorteile. Aufgrund ihrer hohen Energiedichte und direkten Einsatzmöglichkeit in Transportmitteln wie Trucks und Flugzeugen scheint diese Alternative besonders attraktiv.

Die Umwandlung der aus der Sonneneinstrahlung gewonnen Energie kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid und solarem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen im Fischer-Tropsch-Verfahren an Eisenkatalysatoren [Fis-23] bieten einen direkten Zugang zu Kohlenwasserstoffen. Auch die Herstellung von Energieträgern wie zum Beispiel Methanol aus Kohlenstoffdioxid und elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff eröffnet eine Möglichkeit Sonnenenergie zu nutzen. Eine dritte Option stellt die Umsetzung von Kohle zu Acetylen und anschließend Nutzung der etablierten Reppe-Chemie dar [Rep-49], [Rep-50].

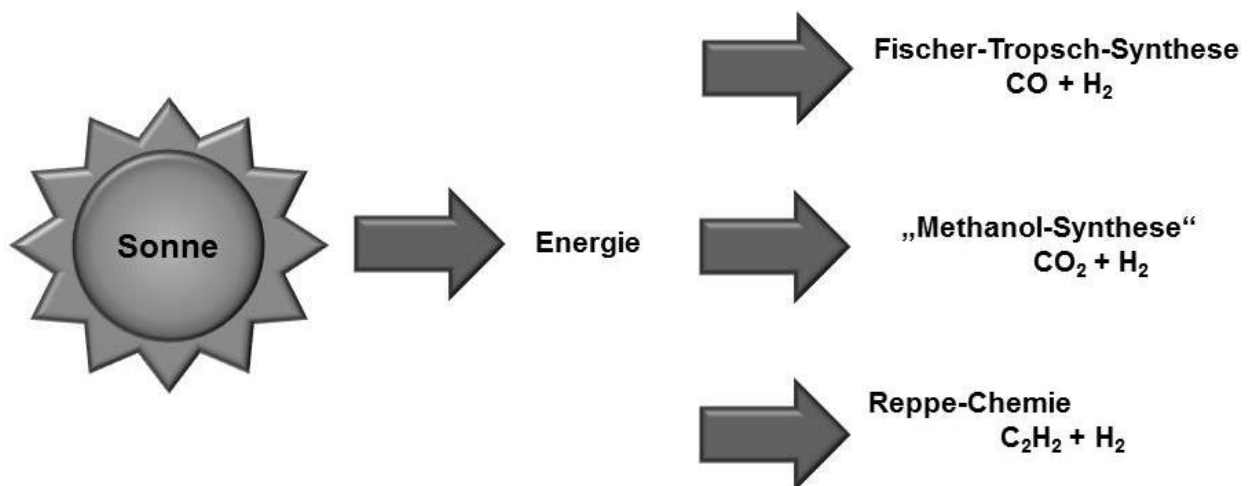


Abbildung 2-1: Übersicht über einige Möglichkeiten der chemischen Speicherung von Sonnenenergie.

So unterschiedlich diese Verfahren sind, so eint sie die Notwendigkeit einer Kohlenstoffquelle wie Kohlenstoffmon- bzw. -dioxid oder Kohle. Bei der Verbrennung der entstandenen Energieträger geht der Kohlenstoff zwar nicht verloren, jedoch wird er in der Atmosphäre auf ca. 400 ppm (L L^{-1}) verdünnt und lässt sich folglich nur schwer wirtschaftlich aufkonzentrieren. Um eine komplett nachhaltige Methode zu entwickeln ist folglich ein „Umweg“ über Biomasse notwendig. Pflanzen können selbst kleine Konzentrationen an Kohlenstoffdi- bzw. -monoxid aus der Atmosphäre binden und sie als Kohlenstoffquelle verfügbar machen.

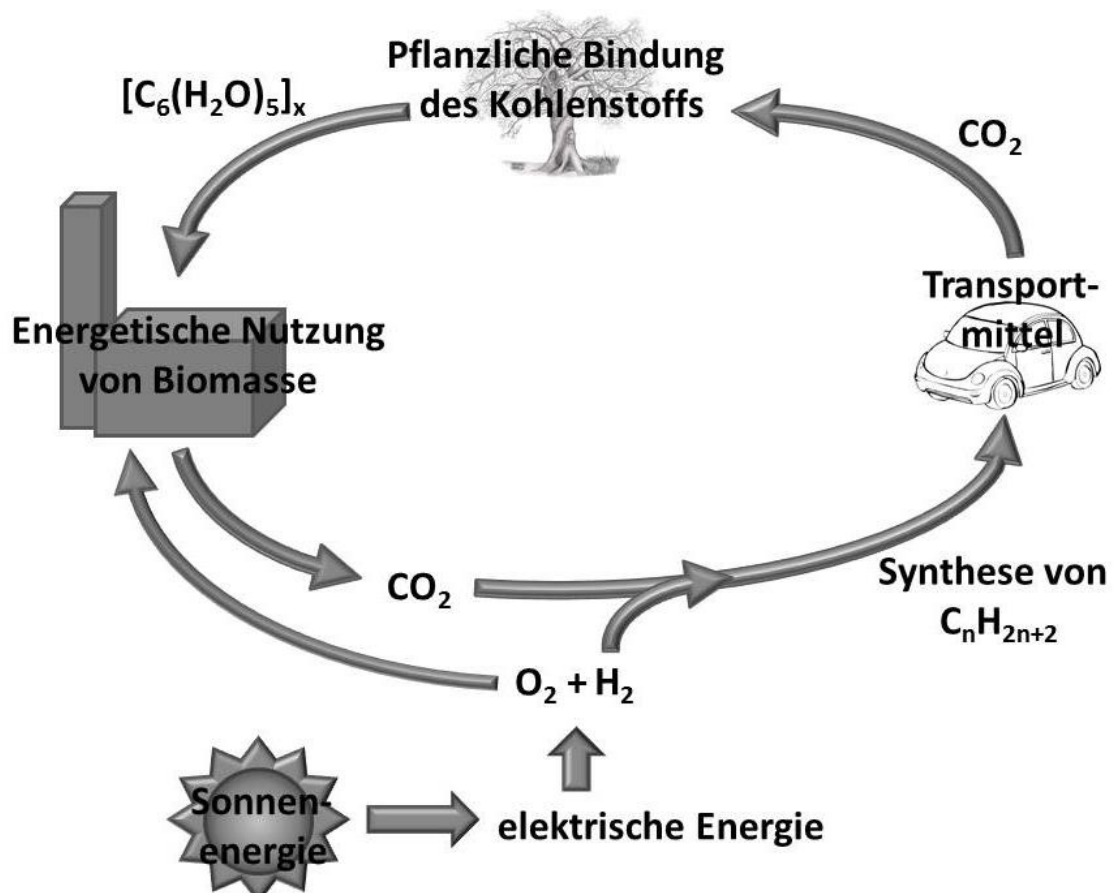


Abbildung 2-2: Geschlossener Zyklus zur nachhaltigen Nutzung von Sonnenenergie über einen chemischen Energieträger.

Die Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe ist begrenzt. So stellt sich schon heute die Frage, wie angesichts eines steigenden Energieverbrauchs diese Probleme in Zukunft gelöst werden sollen.

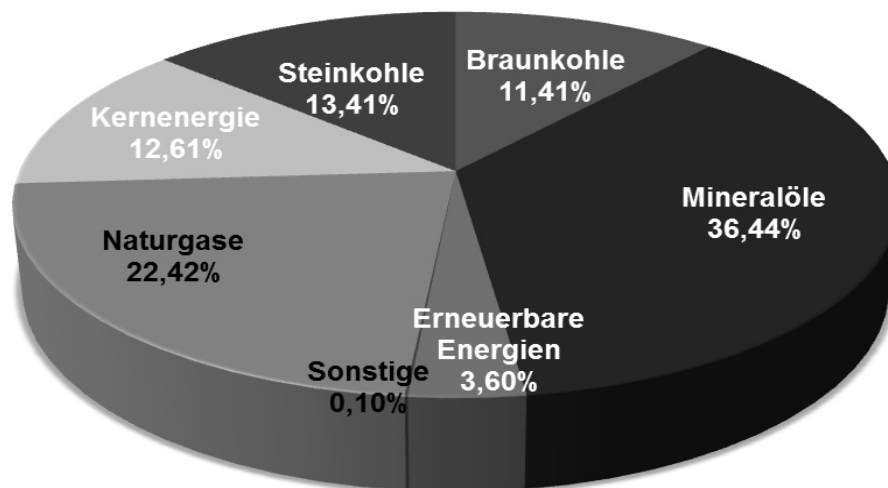


Abbildung 2-3: Struktur des Primärenergieverbrauchs ($13757 \cdot 10^{15}$ J) in Deutschland im Jahre 2012 [Bun-12]. Der Energieverbrauch entspricht 50 Fahrradfahrern, die kontinuierlich ohne Pause 100 W generieren, pro Einwohner in Deutschland.

Neben der direkten Nutzung von Sonnenenergie zum Beispiel in Form von Solarthermiekraftwerken, Solarenergie etc. kann diese auch indirekt durch die Verwertung von Biomasse genutzt werden. Dabei muss vor allem die Konkurrenz zu Nahrungsmitteln und die Mineralienrückführung auf die Böden berücksichtigt werden.

Die energetische Verwertung von Biomasse kann auf verschiedene Arten erfolgen. Neben den physikalisch-chemischen Methoden wie mechanische und thermische Entwässerung mit anschließender Verbrennung kann dies auch durch biochemische, **fermentative Verfahren** geschehen. Ein bereits etabliertes Beispiel sind Biogasanlagen. In ihnen wird Biomasse in einem anaeroben, mikrobiellen Abbau zu **Methan** und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Der Prozess zeichnet sich durch eine hohe Energieeffizienz ($> 80\%$) aus [Tit-07a]. Nachteilig zeigt sich jedoch die nur begrenzte Einsetzbarkeit von Biomasse. Cellulose- beziehungsweise ligninhaltige Materialien wie Stroh und Holz können nicht abgebaut werden. Diese sogenannten Gärreste werden oft als Dünger oder Tierfutter genutzt. Das entstandene Methan kann entweder direkt zum Antrieb von Gasmotoren verwendet oder nach Abtrennung von Kohlenstoffdioxid in das Erdgasnetz eingespeist werden. Durch die Einfachheit der Anlagen und die direkte Verwertungsmöglichkeit der Produkte ist die Biogasbildung neben der Trocknung einer der verbreitetsten Prozesse zur energetischen Verwertung von Biomasse. Neben der Methanbildung kann z.B. auch **Ethanol** aus Biomasse fermentativ gebildet werden. Dieses dient dann meist als Kraftstoffzusatz.

Darüber hinaus existieren thermo-chemische Verfahren zur Umwandlung von Biomasse in Energieträger. Bei der Hochtemperatur-**Pyrolyse** im sogenannten **Biomass to Liquid-(BtL)-Verfahren** wird trockene Biomasse je nach Prozessbedingungen in flüssige Komponenten (Flashpyrolyse) oder auch in Gase (Biomassevergasung) umgewandelt. Die Produkte werden in weiteren Schritten meist zu den gewünschten Komponenten verarbeitet. Problematisch bei der Umsetzung zeigt sich jedoch die hohe Komplexität des Verfahrens. Die Pyrolyse findet meist unter hohen Temperaturen (700-1000 °C) statt. Auch die anschließende Weiterverarbeitung, welche oft unter Einsatz von Katalysatoren stattfindet, ist bei Nutzung realer Biomasse mit Schwefelkomponenten und einem hohen Salzanteil schwierig. Zudem reduziert die vorher notwendige Trocknung der Biomasse die Energieeffizienz.

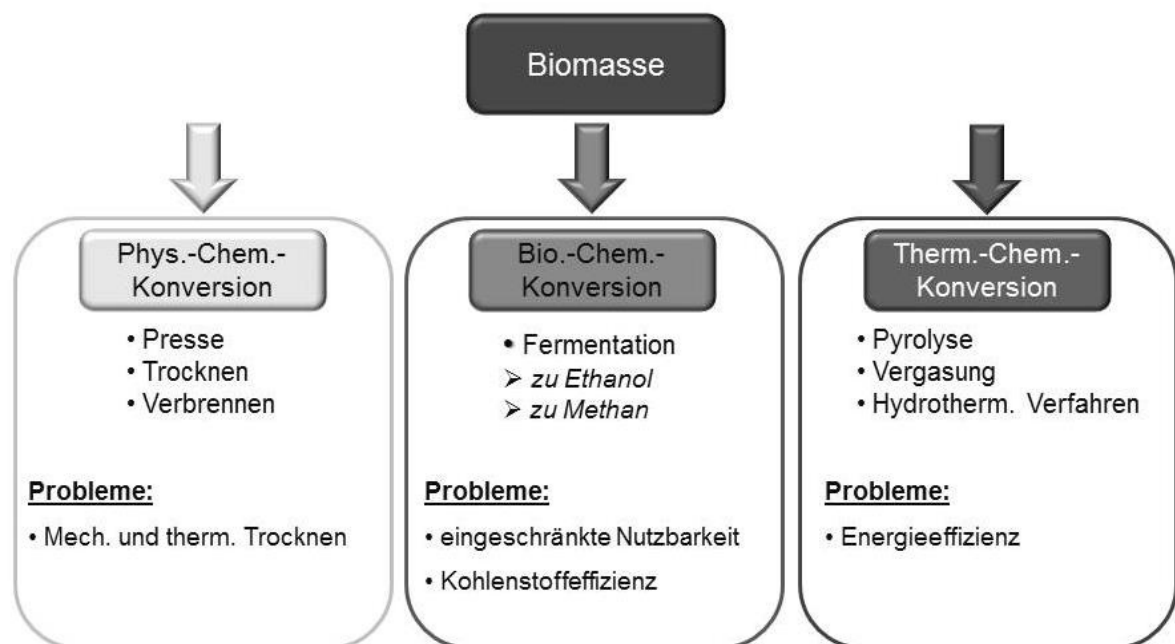


Abbildung 2-4: Darstellung der verschiedenen Verfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse.

Bei den **hydrothermalen Verfahren** hingegen kann die meist feuchte Biomasse ($> 60 \% (g\ g^{-1})$ Feuchtigkeit) ohne Vorbehandlung direkt verwertet werden. Je nach Reaktionsbedingungen werden als Hauptprodukte Gase, Wasserstoff bzw. Methan, flüssige Kohlenwasserstoffe und braunkohleartige Feststoffe erhalten. Die einzelnen Verfahren lassen sich entlang der Dampfdruckkurve von Wasser, abbilden (siehe Abbildung 2-5). Bei Temperaturen über 800 °C in überkritischem Wasser findet die **Hydrothermale Vergasung** (HTV) von Biomasse zu **Wasserstoff** und Kohlenstoffdioxid statt. Bei Erniedrigung der Temperatur verändert sich das Produktspektrum. Es entsteht zunehmend mehr **Methan**. Wie bei allen Verfahren in überkritischem Wasser fällt das Salz, welches in realer Biomasse in

höheren Konzentrationen vorliegt, aus und führt dadurch zu Korrosionsproblemen an der Reaktorwand. Um eine Realisierung dieses Verfahrens zu ermöglichen ist folglich die Entwicklung neuer Werkstoffe notwendig. Sie müssen sowohl eine hohe Temperatur- und Druckresistenz besitzen als auch gegenüber Salzen eine hohe Stabilität aufweisen.

Bei Temperaturen von 300-400 °C findet vorwiegend die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe statt. Diese **Hydrothermale Verflüssigung (HTU)**, auch Upgrading genannt, zeigt ein breites Produktspektrum. So werden flüssige Komponenten wie Aldehyden, Säuren und Alkoholen aber auch aromatische Strukturen detektiert. Meist werden Zusätze wie Basen zur Steigerung der Ausbeute genutzt.

Bei noch niedrigeren Temperaturen zwischen 180 bis 250 °C findet ein kontinuierlicher Übergang zu zunehmend festen, braunkohleähnlichen Produkten statt. Die sogenannte **Hydrothermale Carbonisierung (HTC)** hebt sich von den anderen Verfahren durch ihre hohe Kohlenstoffeffizienz, also Kohlenstoffwiederfindungsrate, von nahezu 100 % (g g^{-1}) ab. Die braunkohlenartigen Feststoffe besitzen eine hohe Energiedichte von ca. 28-30 MJ kg^{-1} . Als Zusätze werden hier im Gegensatz zur HTU meist Säuren und Salze verwendet.

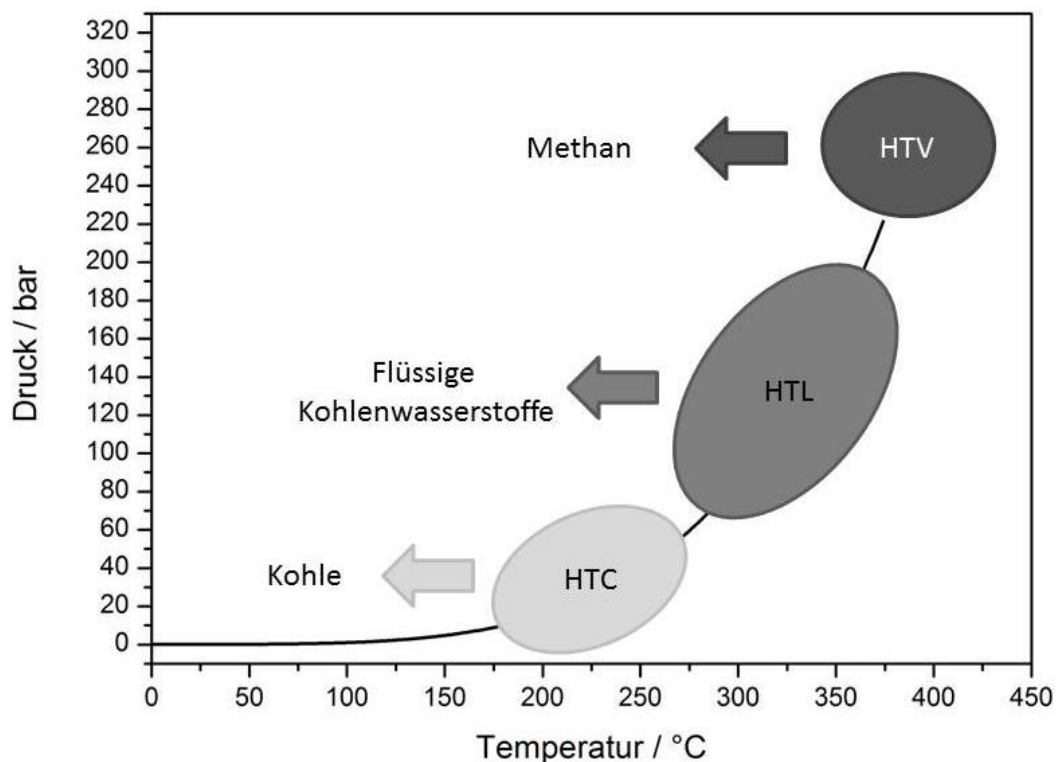


Abbildung 2-5: Darstellung der hydrothermalen Verfahren: **Hydrothermale Carbonisierung (HTC)**, **Hydrothermale Verflüssigung (HTU)** und **Hydrothermale Vergasung (HTV)** entlang der Dampfdruckkurve von Wasser.

Durch die zudem milden Reaktionsbedingungen und die Einfachheit des Verfahrens wird der Aufbau von dezentralen Anlagen mit Nutzung der existierenden Infrastruktur wie Kohlekraftwerke diskutiert. Dabei soll es ähnlich wie bei Biogasanlagen jedem Bauern oder kleinem Dorf möglich sein, eine kleinere Anlage zu betreiben. Die produzierte Kohle kann dann in zentralen Kohlekraftwerken oder auch direkt vor Ort genutzt werden. Im Gegensatz zu Biogasanlagen zeichnet sich die HTC durch eine hohe Toleranz gegenüber der Biomasse aus. Jegliche Art an Biomasse kann ohne Probleme zu Kohle umgesetzt werden. Dadurch bietet sich auch eine Kombination der beiden Verfahren, Fermentation zu Biogas und HTC, an. So können die nach der Biogasanlage verbleibenden Fermentationsrückstände zu Kohle umgesetzt werden, während die flüssigen organischen Bestandteile aus der HTC leicht in der Biogaslage einzusetzen sind.

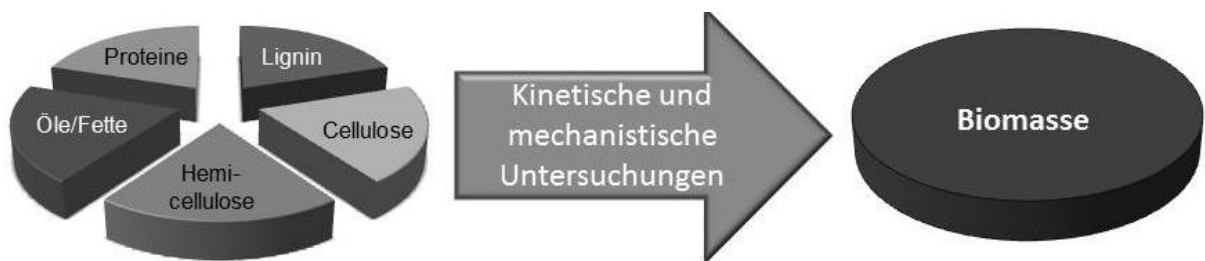
Neben der energetischen Nutzung der produzierten Biokohle wird ihr Einsatz als CO₂-Senke und Bodenverbesserer diskutiert [Tit-07a]. Eine weitere Idee ist die gezielte Produktion von speziellen Materialien wie Aktivkohle, die Einsatz z.B. als Katalysatoren finden könnten. Bei Nutzung realer Biomasse stellt sich jedoch eine gezielte Umsetzung als schwierig dar [Lia-09].

3. Wissenslücke und Aufgabenstellung

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist eine Methode mit hohem Potential zur energetischen Nutzung von Biomasse. Allerdings befindet sich dieses Verfahren noch am Anfang seiner Entwicklung. Zurzeit sind einige Pilotanlagen in Betrieb, die sich jedoch mehr in einer Art „trial and error“-Phase befinden. Ein allgemeingültiger Mechanismus oder eine Kinetik existiert bisher nicht. Auch die Verwendung von Zusätzen als „Katalysator“ beruht auf experimentellen Erfahrungswerten für eine bestimmte Biomasseart.

Die Entwicklung eines allgemeingültigen Abbaumechanismus während der HTC von Biomasse ist aufgrund der saisonal stark schwankenden Zusammensetzung und der schlechten Lagerfähigkeit komplex. Auch die wechselnden Salz- und Säure-Konzentrationen verhindern wissenschaftlich eindeutige und reproduzierbare Ergebnisse.

Ziel dieser Doktorarbeit war es deshalb einen **allgemeingültigen Abbaumechanismus und -kinetik auf Basis von Modellkomponenten** zu entwickeln. Durch Messungen unter Variation der Zeit sollen Kinetiken und Mechanismen für einzelne Modellkomponenten wie Cellulose und Lignin bestimmt werden. Zudem ist der **Einfluss von Zusätzen**, wie Säuren und Basen, auf die Umsetzung zu untersuchen. Die chemische Struktur des Feststoffes soll mittels einer im Arbeitskreis entwickelten Methode, einer Kombination aus DRIFTS- und Temperatur-Programmierten-Desorptions-Messungen, erfolgen. Auf Basis dieser Experimente ist ein Reaktionsschema zu entwickeln, welches auch den Einfluss von Zusätzen berücksichtigt.



Darauf aufbauend sollen **Rückschlüsse auf reale Biomasse** gezogen werden. Dazu werden zunächst nur wechselseitige Einflüsse von gebildeten Komponenten wie zum Beispiel Säuren berücksichtigt. Eine mögliche Reaktion der Komponenten untereinander wird vorläufig vernachlässigt. Durch Messungen mit einer **Kombination der Modellkomponenten** ist dieser Ansatz zu überprüfen und zu verbessern.

4. Theoretischen Grundlagen

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist ein schon seit langem bekanntes Verfahren. 1913 wurde sie erstmals von Friedrich Bergius beobachtet [FBe-28]. Bergius befand sich damals in einem wissenschaftlichen Disput über die Entstehung der fossilen Rohstoffe. Im Gegensatz zu seinen Kollegen vermutet er neben lignin- und proteinhaltiger Biomasse auch Cellulose als Ausgangsstoff für die Bildung von Erdöl und Kohle. Durch die Umsetzung von Biomasse bei erhöhten Temperaturen in einem Autoklaven gelang es ihm nicht nur seine Vermutung nachzuweisen, vielmehr stellte er erstmals synthetische Kohle her. Damit konnte er Prozesse, die in der Natur in Jahrmillionen ablaufen auf wenige Stunden verkürzen. Bei der HTC werden Lösungen bzw. Suspensionen von Biomasse in Wasser bei Temperaturen von 180-250 °C und dem zugehörigen Dampfdruck im Bereich von 10-40 bar umgesetzt. Als Hauptprodukt entsteht ein braunkohleähnlicher Feststoff mit hohen Brennwerten von 28-30 MJ kg⁻¹ (vgl. Steinkohle besitzt einen Brennwert von 29-33 MJ kg⁻¹).

Aufbauend auf dieser Entdeckung untersuchten Ernst Berl, Namensgeber des Ernst-Berl-Instituts in Darmstadt, und sein Mitarbeiter Schmidt in den 30er Jahren den Einfluss von Temperatur sowie Säuren und Basen. Dabei verwendeten sie Biomassen mit möglichst hohem Anteil einer Komponente als Vorläufer einer Art Modellverbindungen, um das Verhalten bei der HTC im Detail erfassen zu können. Als Klassifizierung nutzten sie neben optischen Eigenschaften [Ber-28], die Elementaranalyse und Eigenschaften wie Azidität und Oberflächenbeschaffenheit.

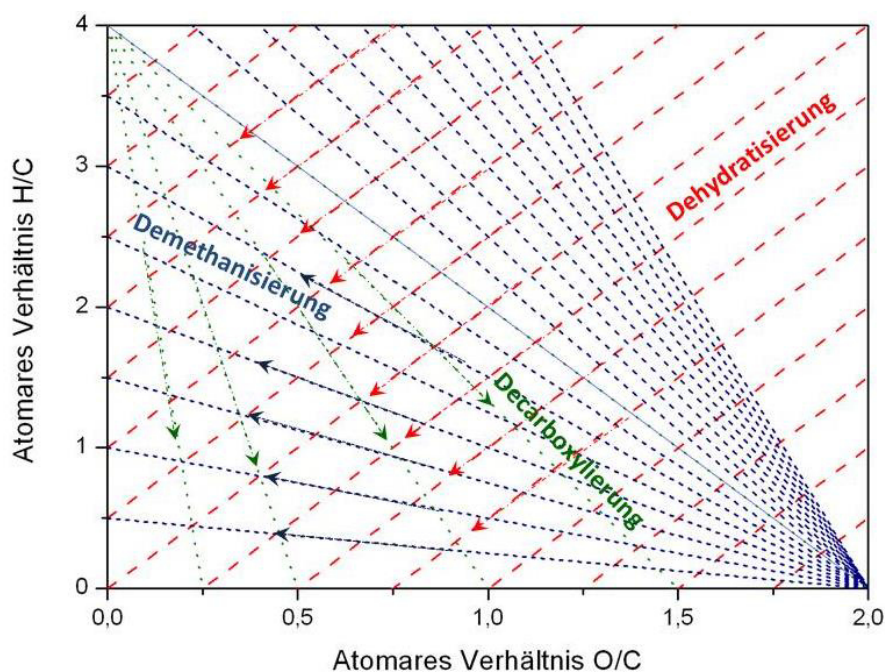


Abbildung 4-1: Darstellung der ablaufenden Prozesse im Van-Krevelen-Diagramm [Kre-50].

Später in den 50er Jahren beschäftigten sich Van Krevelen et al. mit der schematischen Einordnung der verschiedenen, ablaufenden Prozesse bei der hydrothermalen Umsetzung. Dazu entwickelten sie das sogenannte „Van-Krevelen“-Diagramm [Kre-50]. Dabei werden die atomaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff und von Wasserstoff zu Kohlenstoff gegeneinander aufgetragen. Aus der zeitlichen Entwicklung dieser Relation können Aussagen über die ablaufenden Prozesse getroffen (siehe Abbildung 4-1) und zwischen **Dehydratisierung**, **Demethanisierung** und **Decarboxylierung** im Reaktionsverlauf unterschieden werden.

Während die HTC Anfang des Jahrtausends hauptsächlich zur Erkenntnisgewinnung des Entstehungsprozesses fossiler Rohstoffe durchgeführt wurde, steht heute die Anwendung dieses Verfahrens zur energetischen Nutzung von Biomasse zur Diskussion. Das öffentliche Interesse wurde vor allem durch Antonietti et al. mit ihren Beiträgen in Zeitungen und Fernsehen wie „Kohle aus dem Kochtopf“ [Sch-08] oder „Zauberkohle“ [Ant-06] wieder geweckt. Hinter dieser erneuten Aufmerksamkeit steht die Vorstellung, Abfallprodukte wie Klärschlämme und Nahrungsmittelreste kostengünstig in kohleähnliche Produkte umzuwandeln. Aber auch die Nutzung der „Biokohle“ als CO₂-Senke [Tit-07a], [Tit-07b] bzw. die gezielte Synthese von Kohlenstoff-Nanotubes oder Aktivkohle durch die HTC wird diskutiert [Tit-09].

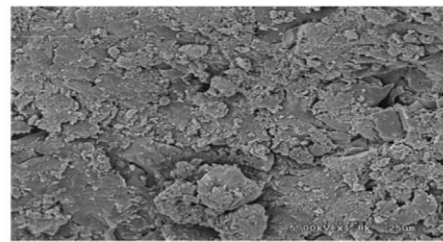
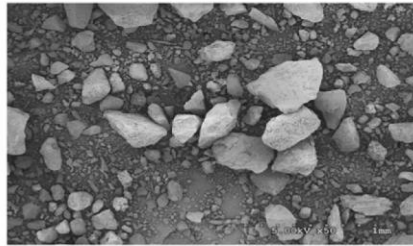


Abbildung 4-2: Ausschnitt aus dem von Antonietti et al. verfassten Artikeln über die Zauberkohle [Ant-06].

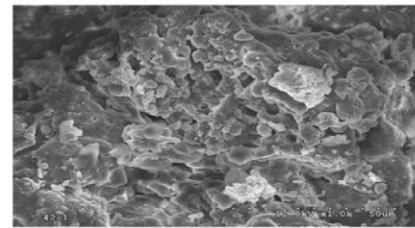
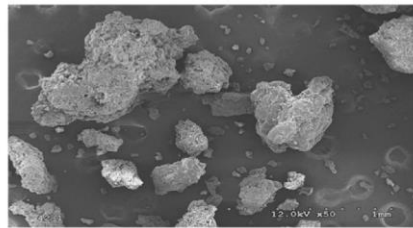
Biomasse besteht aus unterschiedlichen Bestandteilen wie Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Proteinen sowie Ölen und Fetten. Diese Komponenten zeigen ein unterschiedliches Carbonisierungsverhalten.

Auch die entstehenden Produkte zeichnen sich durch unterschiedliche chemische und strukturelle Eigenschaften aus (siehe Abbildung 4-3). Deshalb soll eine getrennte Betrachtung des Reaktionsverlaufs bezogen auf die einzelnen Substanzklassen erfolgen. Im Folgenden werden wissenschaftliche Untersuchungen einzelner für diese Arbeit relevanter Bestandteile vorgestellt.

Natural coal



Algal Char



Lignocellulosic char from prairie grass

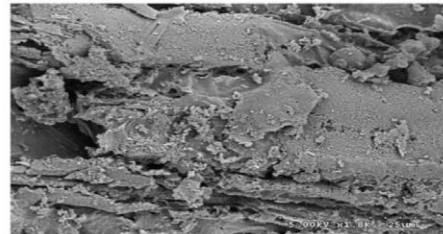


Abbildung 4-3: SEM-Aufnahmen von natürlicher Kohle, aus Algen und aus Gras hydrothermal hergestellter Kohle [Hei-10].

4.1. Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydraten

Cellulose ist eine im Bereich der HTC oft untersuchte Komponente. Dies ist neben der eindeutigen Struktur auch auf die leichte Umsetzung und die hohen Anteile in realer Biomasse zurückzuführen. Im Folgenden soll eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an Cellulose, Glucose sowie cellulosereicher Biomasse als Edukt bei der hydrothermalen Behandlung vorgestellt werden.

Erste Untersuchungen an reiner Cellulose wurden von Ernst Berl durchgeführt. Er beobachtete einen starken Einfluss der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Medium und pH-Wert nicht nur auf die Umsetzungsgeschwindigkeit sondern auch auf die Struktur der entstehenden Produkte. Abbildung 4-4 zeigt die Veränderungen der Cellulosefasern bei der hydrothermalen Umsetzung unter Variation der Temperatur [Ber-28].

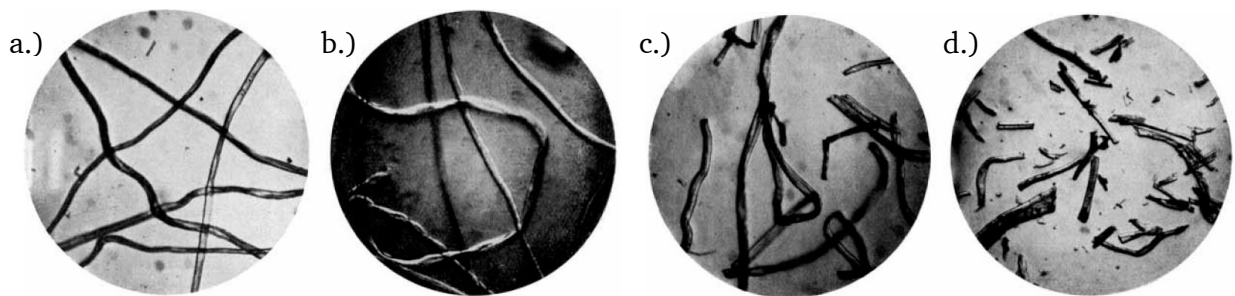


Abbildung 4-4: Mikrofotografien der a.) unbehandelten Cellulose, b.) bei 150 °C, c.) bei 175 °C und d.) bei 200 °C für 6 h behandelten Cellulose [Ber-28].

Während das äußere Erscheinungsbild der Cellulose bei 150 und 175 °C dem Edukt gleicht, ist ab einer Versuchstemperatur von 200 °C eine zunehmend stärkere Braunfärbung bis hin zu einem schwarzen Pulver bei 350 °C zu beobachten. Bei Betrachtung der Struktur ist mit steigender Temperatur zudem eine Fragmentierung der Fasern in kleine Bruchstücke zu erkennen.

Ähnliche Resultate erhielten Sevilla et al. in XRD-Untersuchungen. Während die Reflexe bei der HTC bis zu einer Temperatur von 210 °C fast unverändert erhalten bleiben, wird ab einer Temperatur von 220 °C eine deutliche Abnahme der Reflexe und folglich auch der Ordnung beobachtet.

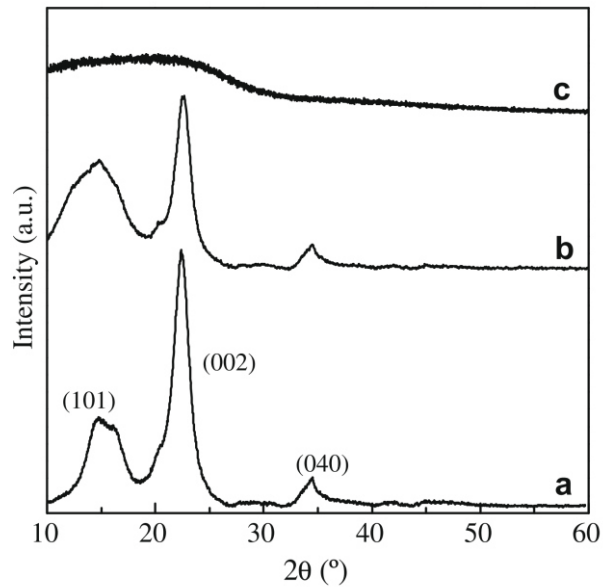


Abbildung 4-5: XRD-Diffraktogramm von (a) unbehandelter Cellulose, hydrothermal behandelter Cellulose bei (b) 210 °C und (c) 220 °C [Sev-09b].

Auch in SEM-Aufnahmen wird bei der bei 210 °C carbonisierten Probe eine strukturelle Analogie zum Edukt beobachtet. Erst ab 220 °C werden runde Kohlenstoffmikrosphären mit einem Durchmesser von 2-10 μm beobachtet. Diese abrupten morphologischen Veränderungen werden auf den Beginn einer Carbonisierungsreaktion bei 220 °C zurückgeführt.

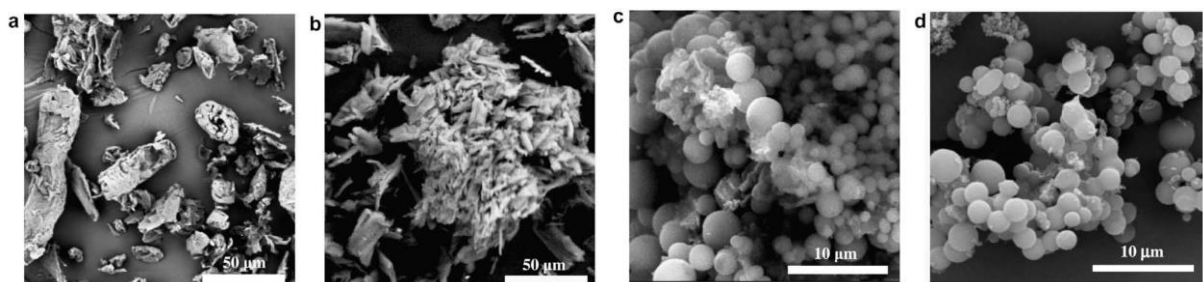


Abbildung 4-6: SEM-Aufnahmen von (a) unbehandelter Cellulose, (b) bei 210 °C, (c) bei 220 °C und (d) bei 230 °C hydrothermale behandelter Cellulose [Sev-09b].

In ihren Untersuchungen zur *colloidalen carbon spheres* mit Edelmetall-Nanopartikeln stellten Sun et al. diese mit Hilfe der HTC von Glucose her [Sun-04]. Dabei entwickelten sie ein Reaktionsschema zur Bildung der Kohlepartikel. Als ersten Schritt gehen sie von einer Polymerisation der Glucose zu Polysacchariden, der Bildung einer Art Cellulose aus. Diese

Reaktionen erfolgen bereits ab Temperaturen von 140 °C. Erst danach finden nach Überschreitung einer Sättigungskonzentration Dehydratisierungsreaktionen zu aromatischen Strukturen statt. Dadurch kommt es zur Bildung eines aromatischen Kerns, während die Oberfläche der Partikel hydrophil vorliegt.

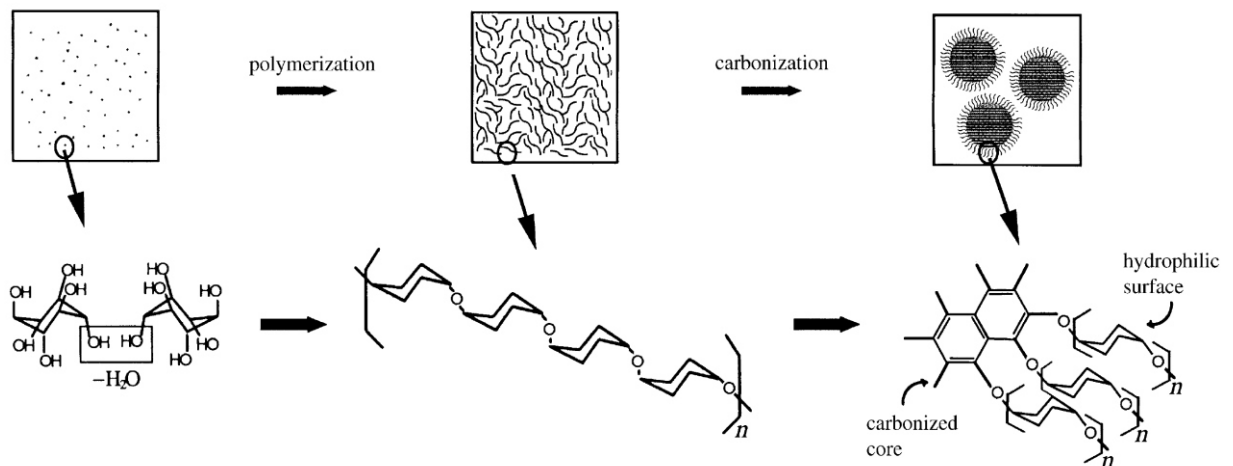


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung des von Sun et al. vorgeschlagenen Reaktionsschemas zur Bildung von Kohlenstoffsphären bei der hydrothermalen Behandlung von Glucose [Sun-04].

Eine genauere Betrachtung der Reaktionen führte zu einer Trennung der Reaktivität von Glucose und Fructose [Yao-07]. Danach benötigt Glucose relativ hohe Temperaturen (>160 °C) und Drücke von 6 bis 8 bar zur Umwandlung in poröse Kohlematerialien. Aufgrund der stabilen Pyranose-Struktur von Glucose gehen Yao et al. zunächst von einer intermolekularen Kondensationsreaktion aus. Fructose hingegen dehydratisiert aufgrund der reaktiveren Furanose-Form schon bei niedrigeren Temperaturen von 120 °C zu HMF durch einen intramolekularen Prozess. Durch Reaktion der Furane untereinander kommt es anschließend zur Bildung der Kohlepartikel mit einer Waben-ähnlichen Struktur.

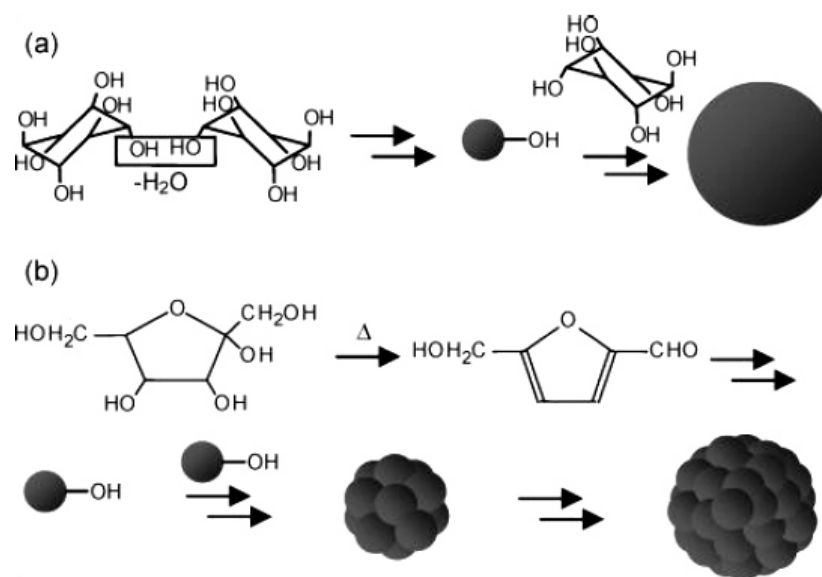


Abbildung 4-8: Reaktionsschema der Kohlebildung aus (a) Glucose bzw. (b) Fructose über einen intermolekularen bzw. intramolekularen Mechanismus als ersten Schritt [Yao-07].

Neben der Temperatur besitzt auch der Zusatz von Säuren und Basen einen Einfluss auf die Umsetzung von Glucose und Fructose [Wat-05]. Säuren wie zum Beispiel Schwefelsäure führen bei der HTC zu einer Beschleunigung von Dehydratisierungs- und Kondensationsreaktionen. Leicht basische Bedingungen (Zusatz von NaOH) begünstigen die Bildung von Fructose aus Glucose. Fructose kann anschließend in einer Dehydratisierungsreaktion zu Furfural bzw. HMF weiter reagieren.

Neben Homogenkatalysatoren untersuchten Watanabe et al. auch den Einfluss von Heterogenkatalysatoren. Aufgrund seiner basischen Eigenschaften zeigt ZrO_2 dabei einen ähnlichen Einfluss wie NaOH und führt zu einer schnelleren Bildung von Fructose. Bei Zugabe von TiO_2 hingegen weist die Reaktion ein bemerkenswertes Verhalten auf. Zum einen hat es die Verstärkung von Dehydratisierungsreaktionen zur Folge und führt zu einer Erhöhung des Umsatzes von Glucose. Auf der anderen Seite agiert TiO_2 als basischer Katalysator und erhöht die Bildungsrate von HMF. Watanabe et al. erklären dieses Verhalten mit dem ambivalenten Eigenschaften von TiO_2 als Säure und Base zu reagieren.

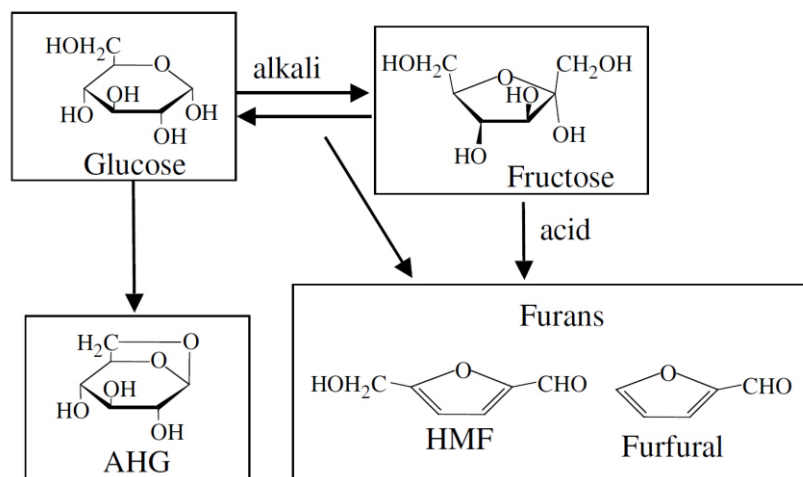


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung über den Einfluss von sauren und basischen Zusätzen auf die HTC von Glucose und Fructose [Wat-04].

Der Einfluss von Temperatur, Druck, Konzentration und Reaktionszeit auf die Eigenschaften des gebildeten Feststoffes bei der HTC von Cellulose und weiteren Sachariden wurde von Sevilla et al. analysiert [Sev-09b]. Basierend auf den oben beschriebenen Untersuchungen und eigenen Studien stellten Sevilla et al. ein Reaktionsschema für die HTC auf. Dabei wird als erster Schritt für die Umsetzung von Cellulose von einer Hydrolyse in kleinere Fragmente wie Cellobiose bis hin zur Glucose ausgegangen. Anschließend kann Glucose neben einer Isomerisierung zu Fructose in lösliche Komponenten wie HMF, Furfural, Anhydroglucose dehydratisieren oder zu Essig-, Milch-, Ameisen- bzw. Levulinsäure fragmentieren. In einem weiteren Schritt kann HMF aromatische Komponenten wie 2,3-Dihydroxyphenol bilden [Lui-94]. Neben weiteren intramolekularen Dehydratisierungsreaktionen finden Kondensationsprozesse unter Bildung von Ethergruppen und auch Aldol- bzw. Polymerisationsreaktionen statt. Das so entstandene noch wasserlösliche Polymer unterliegt neben Wachstumsreaktionen auch zunehmend Polymerisationen. Beim Überschreiten einer kritischen Sättigungskonzentration an Clustern kommt es zu einer plötzlichen Keimbildung und zum Ausfallen von Kohlepartikeln. Die Größe der entstehenden Partikel zeigt neben einer Abhängigkeit vom Edukt den Einfluss der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Zeit, Temperatur).

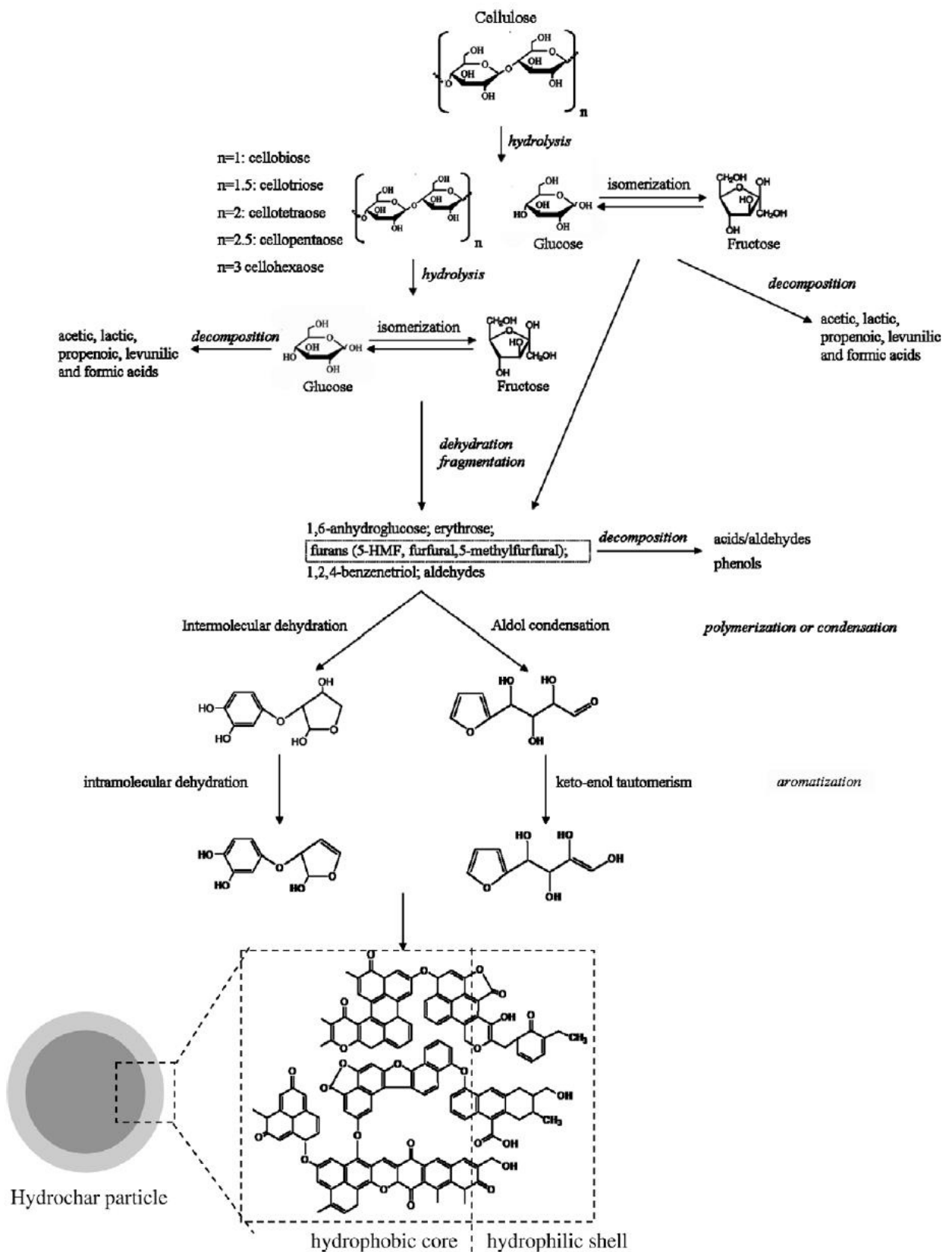


Abbildung 4-10: Mechanistische Vorstellung der Bildung von Kohlepartikeln bei der HTC von Cellulose [Sev-09b]

Durch das Anwachsen der Partikel wird zunächst eine hydrophile Oberfläche gebildet, während der Kern der Kohlepartikel durch die aromatischen Strukturen hydrophob ist.

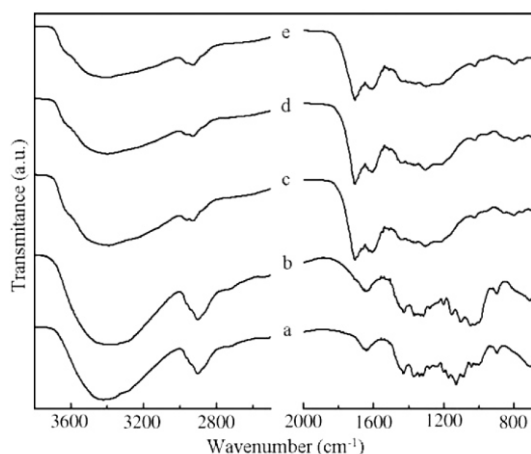


Abbildung 4-11: FT-IR-Spektren der unbehandelten Cellulose (a), bei 210 °C und 40 g L⁻¹ (b), bei 220 °C und 40 g L⁻¹ (c), 250 °C und 40 g L⁻¹ (d) und 250 °C und 320 g L⁻¹ (e) carbonisierten Proben.

Die Charakterisierung der chemischen Struktur wurde unter anderem mittels FT-IR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei stellten Sevilla et al. bei einer Carbonisierungstemperatur von 210 °C nahezu keine Unterschiede der Spektren zur unbehandelten Cellulose fest. Erst ab einer Temperatur von 220 °C sind deutliche Veränderungen zu beobachten. So ist die Bildung einer Bande bei 1620 cm⁻¹ (C=C-Doppelbindung) sowie zwischen 875 bis 750 cm⁻¹ (C-H-Schwingungen) festzustellen. Beide Bereiche können aromatischen Strukturen zugeordnet werden. Demgegenüber steht ein Rückgang der Bandenintensität bei 3000 bis 2815 cm⁻¹, was durch den Konzentrationsrückgang von aliphatischen Gruppen unter Bildung von Alkenen zu erklären ist. Dadurch wird auch der Intensitätsrückgang der Banden zwischen 3000 bis 3700 cm⁻¹ und 1000 bis 1460 cm⁻¹, welche Hydroxylgruppen zugeordnet werden, begründet. Während des Carbonisierungsprozesses werden des Weiteren Carbonylgruppen gebildet, wie anhand der Schwingung bei 1710 cm⁻¹ zu beobachten ist.

¹³C-NMR Untersuchungen von Baccile et al. bestätigen diesen Mechanismen-Vorschlag [Bac-09]. Die bei der HTC von Glucose bei 180 °C entstehenden Kohlepartikel zeigen eine Struktur die auf Furanringen beruht.

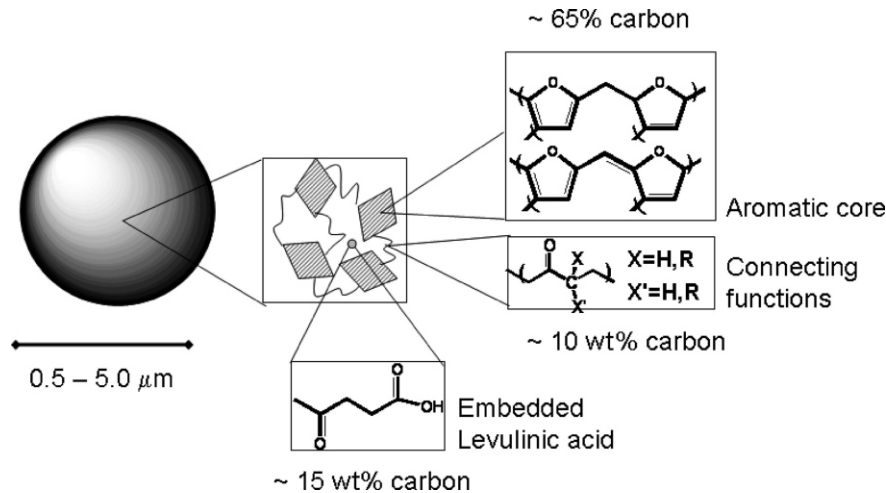


Abbildung 4-12: Struktureller Aufbau eines Kohlepartikels, hergestellt aus der HTC von Glucose [Bac-09].

Neben Untersuchungen zur HTC wurden auch Studien zu Reaktionen und Zersetzungen von Kohlenhydraten bei höheren Temperaturen durchgeführt. So untersuchten Sasaki et al. das Hydrolyse- und Reaktionsverhalten von Cellulose unter nah- und überkritischen Bedingungen [Sas-98]. Unterhalb der kritischen Temperatur von Wasser zeigt sich dabei ein im Vergleich zur Hydrolyse schneller Abbau der Zwischenprodukte wie Glucose und Oligomere, so dass diese kaum in höheren Konzentrationen erhalten werden. Erst im Bereich des kritischen Punktes steigt die Hydrolysegeschwindigkeit sprunghaft um mehr als eine Größenordnung an. Da die Hydrolyse nun im Vergleich zur Zersetzung von Glucose schnell verläuft, können unter überkritischen Bedingungen höhere Konzentrationen an Hydrolyseprodukten detektiert werden. Für den Zersetzungsprozess mit seinem Hauptprodukten stellten Sasaki et al. das in Abbildung 4-13 gezeigte Reaktionsschema auf.

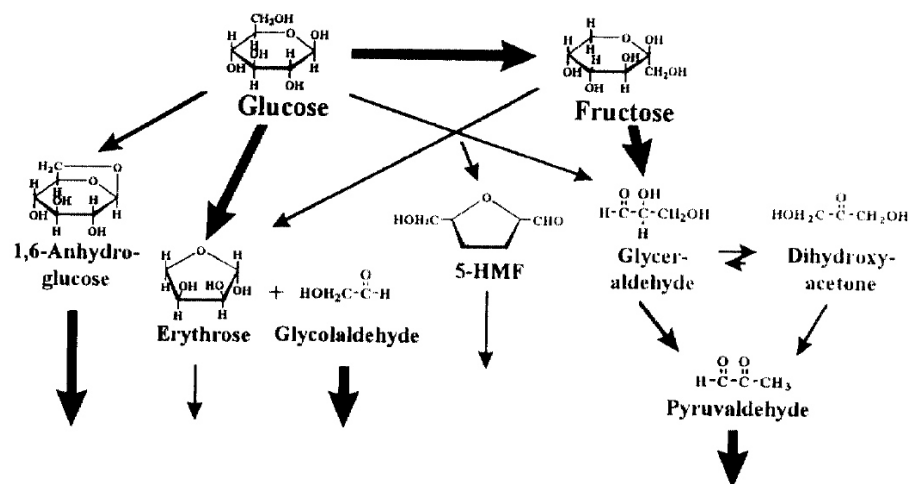


Abbildung 4-13: Reaktionsschema der Hauptzersetzungsreaktionen bei der hydrothermalen Behandlung von Glucose unter nah- und überkritischen Bedingungen [Sas-98].

Aida et al. erweiterten dieses Reaktionsschema durch mechanistische Überlegungen [Aid-07]. Dazu setzten sie Glucose in Wasser bei Temperaturen bis 400 °C und Drücken von bis zu 80 MPa zu HMF, 1-, 2-, 4-Trihydroxybenzol und Furfural bei Reaktionszeiten bis zu 2 s um. Mit zunehmender Temperatur und Druck zeigt sich eine verstärkte Dehydratisierung zu HMF, jedoch auch eine dadurch bedingte Erhöhung der 1-, 2-, 4-Trihydroxybenzol-Konzentration.

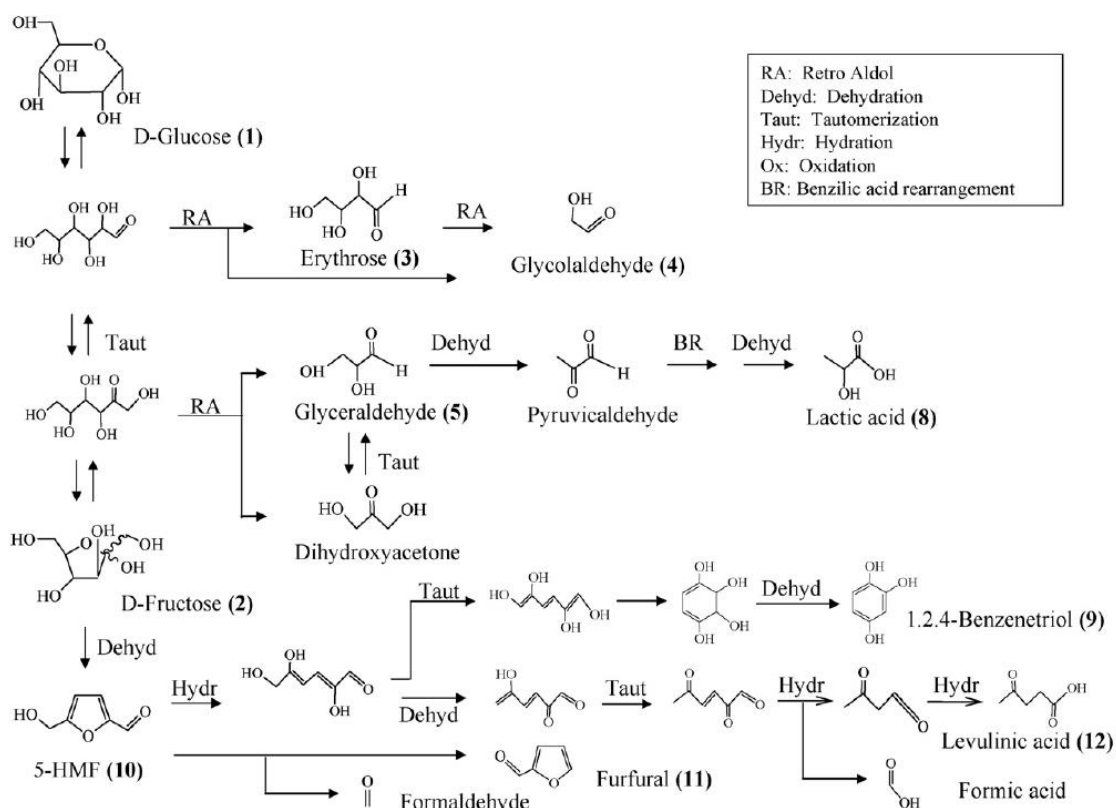


Abbildung 4-14: Reaktionsschema für die Umsetzung von Glucose bei Temperaturen bis zu 400 °C und Drücken bis 80 MPa [Aid-07].

In der Feststoffstruktur ist neben dem Furanring auch der Benzolring als zentrales Strukturmotiv zu finden. Seine Bildung ist in dem von Aida et al. aufgestellten Reaktionsmechanismus integriert. Der Mechanismus zur Bildung von 1-, 2-, 4-Trihydroxybenzol aus HMF wurde im Detail von Srokol et al. beschrieben [Sro-04]. Dabei wird HMF zunächst hydrolysiert. Durch eine Umstrukturierung und Bildung der Enolformen wird dann die Bildung des Rings ermöglicht. Die Aromatisierung erfolgt durch eine weitere Dehydratisierung (siehe Abbildung 4-15).

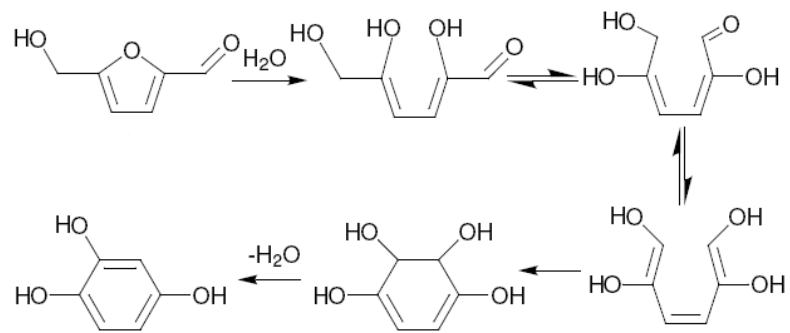


Abbildung 4-15: Vorschlag zum Mechanismus zur Bildung von 1-, 2-, 4-Trihydroxybenzol aus HMF [Sro-04].

4.2. Hydrothermale Carbonisierung von ligninhaltigen Komponenten

Neben Kohlenhydraten ist Lignin eine Hauptkomponente in Biomasse. Diese liegt oft in Form von Lignocellulose vor. Dabei handelt es sich um Cellulosefasern in die das Lignin-Polymer eingebaut ist. Diese Strukturen sind von Bakterien bzw. Hefen kaum zerstörbar, so dass sie meist im Fermentationsrückstand in höheren Konzentrationen vorliegen. Für diese Rückstände bieten sich neben einer Verwendung als Viehfutter oder der Trocknung auch die hydrothermale Umsetzung zu Kohle an.

Lignin selbst ist aus phenolischen Strukturen aufgebaut. Dabei sind Benzolringe über Etherbindungen zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft (siehe Abbildung 4-16). Cumarylalkohol und seine Methoxy-Derivate können als strukturelle Haupteinheit gesehen werden.

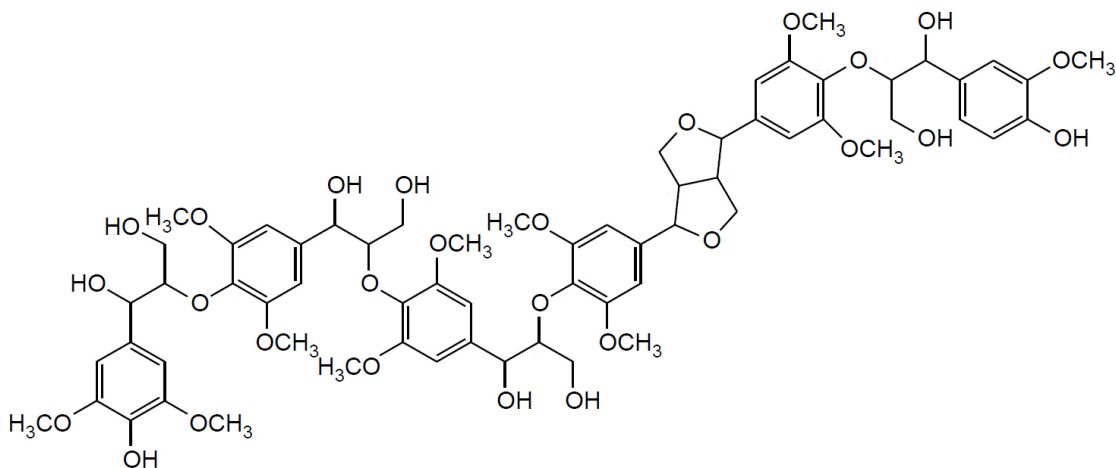


Abbildung 4-16: Mutmaßliche Primärstruktur eines Hexamer-Derivates von Eucalyptus globulus [Dav-05].

Bei der Entwicklung eines Mechanismus für die hydrothermale Umsetzung von Lignin muss berücksichtigt werden, dass es nicht das eine Lignin mit definierter Struktur gibt. Je nach Ausgangsmaterial und Aufreinigungsprozess kann die Modellkomponente Salze und andere Zusätze enthalten beziehungsweise es können auch andere Strukturmerkmale vorherrschen. Bei einem Vergleich des Carbonisierungsverhaltens muss folglich immer die Struktur und der Gehalt an Zusätzen berücksichtigt werden.

Unter dem Gesichtspunkt einer Art Vorbehandlung von Biomasse zur anschließenden Weiterverwertung untersuchten Yan et al. die trockene beziehungsweise nasse Torrefizierung von lignocellulosehaltiger Biomasse [Yan-09]. Dazu setzten sie Weihrauchkiefer unter Variation der Reaktionstemperatur um. Während der hydrothermale Prozess über eine Reaktionsdauer von 5 min und einer zusätzlichen Ausheizperiode von 15-30 min stattfand,

wurde die trockene Torrefizierung, bei der es sich um eine Art Tieftemperatur-Pyrolyse handelt, über eine Zeitspanne von 80 min durchgeführt. Als Produkte konnten die in Tabelle 4-1 dargestellten Substanzen, Feststoff, Gas, und im Falle des hydrothermalen Prozesses, wasserlöslichen Komponenten bestimmt werden. Dabei ist mit steigender Temperatur bei beiden Methoden eine Abnahme der Feststoff- und auch Energieausbeute zu beobachten. Die Energiedichte des Feststoffes nimmt hingegen zu. Dabei wird durch den hydrothermalen Prozess bei vergleichbarer Massenausbeute eine höhere Energiedichte erreicht. Folglich scheint die nasse Torrefizierung, d. h. die HTC, aus dem Blickwinkel der Autoren besser geeignet zur Maximierung der Energiedichte.

Tabelle 4-1: Produktverteilungen bei der trockenen beziehungsweise nassen Torrefizierung von Weihrauchkiefer [Yan-09].

Vorbehandlungsmethode	Feststoff / %	Gas / %	Wasserlösliche Komponenten / %
Nasse Torrefizierung	55-90	10	35-0
Trockene Torrefizierung	60-80	40-20	

Analog zur Energiedichte ist auch mit steigender Temperatur eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts im Feststoff zu beobachten. Dies führt zu einer Fixierung des Kohlenstoffs im Solid und folglich zu einem Rückgang der flüchtigen Komponenten.

Tabelle 4-2: Massen- und Energieausbeute, sowie Kohlenstoffanteil und Anteil des fixierten Kohlenstoffs in Abhängigkeit des Prozesses und der Reaktionstemperatur [Yan-09].

Vorbehandlung	Temperatur / °C	Massenausbeute / %	Energieausbeute / %	C-Anteil / %	Fixierter Kohlenstoff / %
Biomasse				50,25	12,3
Nasse Torrefizierung	200	88,7	95,8	54,72	12,4
	230	70,6	79,8	56,05	15,8
	260	57,0	77,5	72,07	26,3
Trockene Torrefizierung	250	83,8	89,7	50,73	11,8
	275	74,2	83,1	52,27	16,4
	300	60,5	73,2	54,81	17,0

Neben den Unterschieden zwischen den beiden Methoden untersuchten Yan et al. auch das Reaktionsverhalten der verschiedenen Komponenten während des Prozesses. Dabei stellten sie eine hohe Reaktivität von Hemicellulose im hydrothermalen Verfahren fest. Lignin und Cellulose zeigen sich etwas reaktionsträger und werden erst bei höheren Temperaturen umgesetzt. Auch findet hier die Bildung von wasserlöslichen Komponenten statt, was durch eine Hydrolyse und die Bildung von Zuckern zu erklären ist.

Die verstärkte Bildung von wasserlöslichen Ölen und Schweröl während der hydrothermalen Behandlung von Sägemehl aus Kiefernholz unter nah- und überkritischen Bedingungen wurde von Xu et al. untersucht [Xu-08]. Dabei stellten sie eine Verschiebung des Produktspektrums zu Gunsten von Schwerölen bei Zusatz von basischen Salzen wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und FeSO_4 in einem Temperaturbereich von 280 bis 340 °C fest. Die Schwerölausbeute kann bei 300 °C und 30 min Reaktionszeit von 30 % ohne Katalysator auf 45 % mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhöht werden. Bei den Hauptbestandteilen dieses Produktes mit Heizwerten zwischen 30 bis 35 MJ kg⁻¹ handelt es sich um Carbonsäuren sowie Phenolen. Wird die Temperatur auf Werte über 340 °C erhöht, so kommt es zu einer verstärkten Gasbildung auf Kosten der flüssigen Produkte. Dabei ist vor allem FeSO_4 ein guter Katalysator des Vergasungsprozesses.

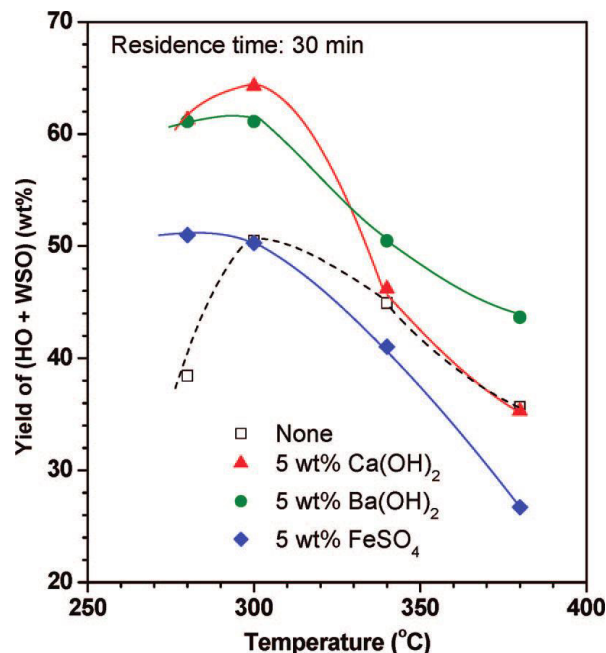


Abbildung 4-17: Darstellung der Ausbeute an Schweröl (HO= Heavy oil) und wasserlöslichen Ölen (WSO= water soluble oil) bei Temperaturen zwischen 280 und 340 °C unter Zusatz von Katalysatoren wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und FeSO_4 und einer Reaktionszeit von 30 min [Xu-08].

Der Einfluss weiterer Zusätze wie NaOH, Na₂CO₃, KOH und K₂CO₃ auf die Hydrothermale Verflüssigung von Kiefersägespänen bei einer Reaktionszeit von 15 min und einer Temperatur von 280 °C wurde von Karagöz et al. untersucht [Kar-05a]. Dabei zeigt sich neben einer verstärkten Bildung von öligen Komponenten und geringeren Kohleausbeute auch eine unterschiedliche Produktverteilung. So wird durch Zugabe von basischen Additiven eine höhere Konzentration an Methoxyphenolderivaten gemessen, während die Reaktion ohne Katalysatoren zu Alkylphenolen führt. Jedoch zeigen sich auch Unterschiede der einzelnen Salze in ihrer katalytischen Aktivität. Den größten Anstieg an wasserlöslichen Komponenten bewirkt dabei K₂CO₃. Sein Zusatz führt zu einem Rückgang an festem Rückstand von 42 auf 4 % bei 280 °C und 15 min. Eine Erklärung dieses Verhaltens sehen Karagöz et al. in den basischen Eigenschaften der Zusätze. Bei Zugabe von CsOH beziehungsweise RbOH konnte ein analoger Effekt beobachtet werden [Kar-05b].

In einer weiteren Studie analysierten Tjeerdsma et al. die chemischen Veränderungen von Buchen- und Kiefernholzern während der hydrothermalen und anschließenden thermischen Behandlung mittels IR-Spektroskopie [Tje-05]. Bei Messungen unter verschiedenen Reaktionstemperaturen konnte mit steigender Temperatur eine Abnahme des pH-Wertes beobachtet werden. Dies ist auf eine Deacetylisierung von Estergruppen zurückzuführen. Diese Hydrolyse kann nicht nur durch den pH-Wert sondern auch durch den Rückgang der Bandenintensität von Estergruppen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4-18). Die Bildung von Säuren besitzt für die nachfolgenden Reaktionen große Bedeutung, da sowohl die Hydrolyse als auch Eliminierungsprozesse durch Säuren begünstigt werden.

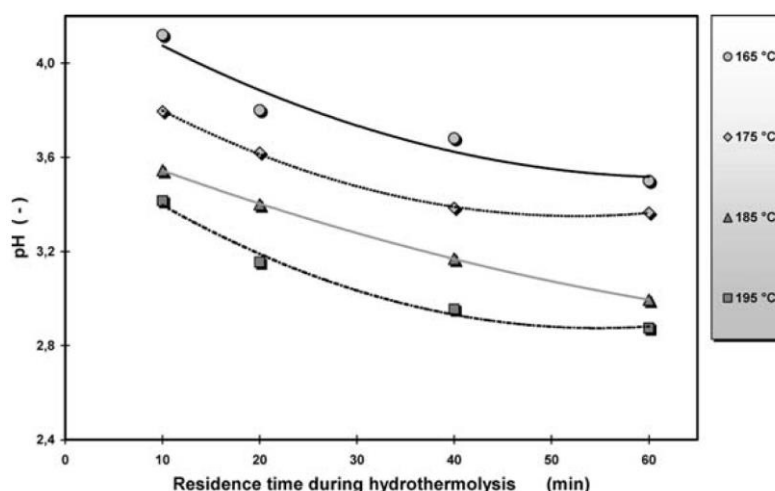


Abbildung 4-18: Verlauf des pH-Wertes während der hydrothermalen Behandlung von Kiefernholz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Temperatur [Tje-05].

Während bei Vergleich des unbehandelten und des hydrothermal behandelten Holzes eine Abnahme der Carbonylbandenintensität beobachtet wird, steigt die Intensität durch die Trocknung wieder an. Tjeerdsma et al. vermuteten daher, dass Reaktionen zwischen Hydroxylgruppen an der Zellwand und Säuren stattfinden [Fen-1989].

Um festzustellen, ob es sich bei diesen Reaktionen einfach um eine Umkehrreaktion der im ersten Schritt ablaufenden Hydrolyse handelt, wurden die einzelnen im Holz enthaltenen Komponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin extrahiert und mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Bei der Analyse von Hemicellulose fällt die Abwesenheit von aromatischen Strukturen, wie sie in Holzproben zu beobachten sind, auf. Darüber hinaus ist eine starke Intensitätsabnahme der Carbonylschwingung zu beobachten, die auch durch eine thermische Trocknung unbeeinflusst bleibt. Während an Hemicellulose-Strukturen die Deacetylierung stattfindet, kann die bei der Trocknung ablaufende Esterbildung hier nicht aufgezeigt werden.

Eine Analyse von Cellulose zeigt kaum Veränderungen des FTIR-Spektrums durch Behandlung oder Trocknung. Auch sind hier keinerlei aromatische Strukturen oder Carbonylgruppen zu finden. Daraus kann geschlossen werden, dass die bei der Trocknung ablaufenden Reaktionen zwischen Säuren und Alkoholen hauptsächlich an den Lignin-Strukturen stattfinden. Durch diese Reaktion kann die thermische und strukturelle Stabilität verbessert und die hygroskopischen Eigenschaften des Produktes vermindert werden.

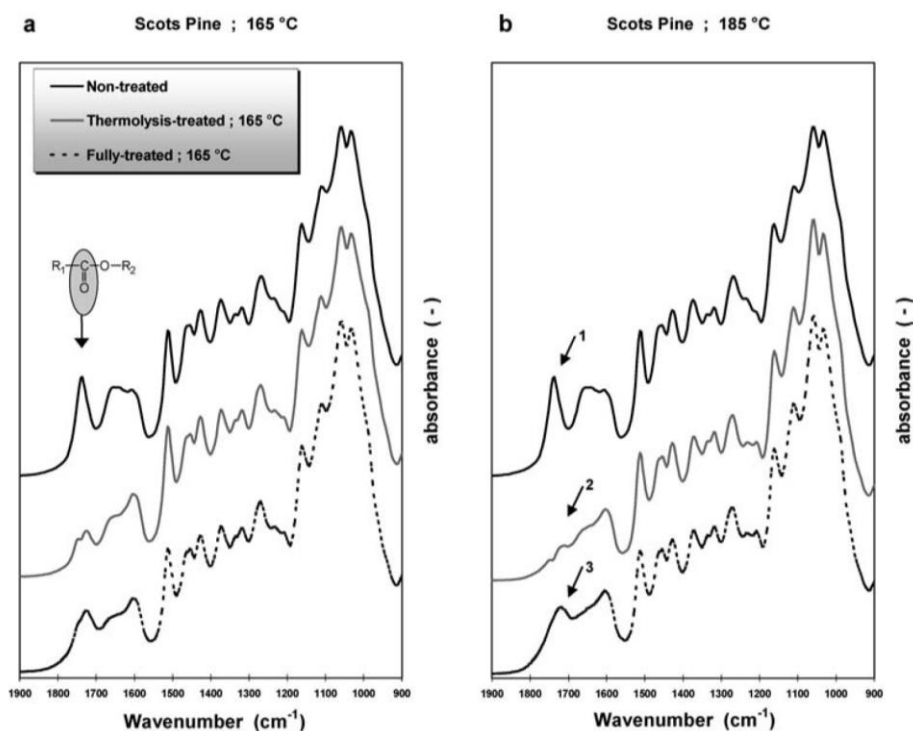


Abbildung 4-19: FTIR-Spektren von nicht behandeltem, hydrothermal behandeltem und anschließenden getrockneten Kiefernholz bei (a) 165 °C beziehungsweise 185 °C [Tje-05].

Einen Einfluss der Reaktionstemperatur auf den pH-Wert bei der hydrothermalen Umsetzung von Kiefern- und Tannenhölzern zeigen auch die Untersuchungen von Hoekman et al. [Hoe-11]. Dabei konnten je nach Reaktionsbedingungen 50 bis 70 % (g g⁻¹) der Masse des Einsatzstoffes als Feststoff, 5 bis 12 % (g g⁻¹) in Form von nicht kondensierbaren Gasen und 12-15 % (g g⁻¹) als wasserlösliche Komponenten nachgewiesen werden. Mit steigender Reaktionstemperatur besonders zwischen 215 und 255 °C ist ein starker Abfall der Massenausbeute im Feststoff zu Gunsten von Gasen zu beobachten. Der Anteil an wasserlöslichen Komponenten bleibt hingegen im untersuchten Bereich relativ unabhängig von der Temperatur. Allerdings finden eine Verschiebung der Substanzen von Zuckern hin zur vermehrten Bildung von Säuren und folglich auch ein Absinken des pH-Wertes mit steigender Temperatur statt. Trotz deutlich geringerer Feststoffausbeute vermindert sich die Energieausbeute nur geringfügig. Dies ist auch durch die wesentlich höhere Energiedichte des Feststoffes zu erklären.

Tabelle 4-3: Darstellung der Massenausbeute an Gas, Feststoff beziehungsweise Flüssigkeiten und der Energieausbeute des Feststoffes [Hoe-11].

	Reaktionsdauer von 30 min				
	215 °C	235 °C	255 °C	275 °C	295 °C
Produktfraktion					
CO ₂ *	nicht gemessbar	7,9	7,9 ±0,2	10,1	11,1
CO *	nicht gemessbar	0,0	0,6 ±0,2	0,6	0,7
Wasserlösliche Komponenten *	13,0	12,6	14,9 ±0,6	13,0	12,3
Feststoff *	69,1	63,7	50,3 ±0,5	50,9	50,1
Feststoffdaten					
Energieinhalt / MJ kg ⁻¹	22,58	24,27	28,26 ±0,28	29,01	29,52
Massenausbeute / % (g g ⁻¹)	69,1	63,7	50,3 ±0,5	50,9	50,1
Energiedichte	1,11	1,19	1,39 ±0,01	1,43	1,45
Energieausbeute / %	76,7	76,1	70,0 ±0,9	72,7	72,8

* Prozentuale Massenausbeute bezogen auf die Masse des Einsatzstoffes

Während die Temperatur einen großen Einfluss auf die Produktverteilung und chemischen Eigenschaften besitzt, zeigt sich nur eine geringe Abhängigkeit von der Dauer. Dabei wird mit zunehmender Reaktionszeit eine Abnahme der Ausbeute an Feststoff beobachtet, während sowohl der Anteil an Gasen als auch an wasserlöslichen Komponenten erhöht wird.

Auch bei der hydrothermalen Behandlung von Buchenhölzern wird die Bildung von Säuren beobachtet [Sun-06]. Dabei dient die entstehende Säure als Katalysator für die Hydrolyse. Da sowohl Ameisen- als auch Essigsäure auch bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen auf einem konstanten Konzentrationsniveau stagnieren, gehen Sundqvist et al. von einer Deacetylierungsreaktion von Hemicellulose aus. Neben der Bildung von Säuren können auch optische Eigenschaften wie Helligkeit und Farbe als Maß des Reaktionsfortschrittes gesehen werden.

Wie Untersuchungen von Guiotoku et al. an Kiefernproben zeigen, bleiben die mikromorphologischen Eigenschaften bei der Umsetzung von Lignocellulose weitestgehend erhalten [Gui-09]. Dabei stellten sie bereits nach 60 min und einer Temperatur von 200 °C eine deutliche Steigerung des C-Anteils von 45,05 % (g g^{-1}) im Ausgangsstoff auf über 60 % (g g^{-1}) im Produkt fest. Längere Reaktionszeiten führen zu einem leicht erhöhten Wert von 64,74 % (g g^{-1}) nach 120 min. Allerdings zeigt sich eine kontinuierliche Ausbeuteerhöhung mit der Reaktionszeit.

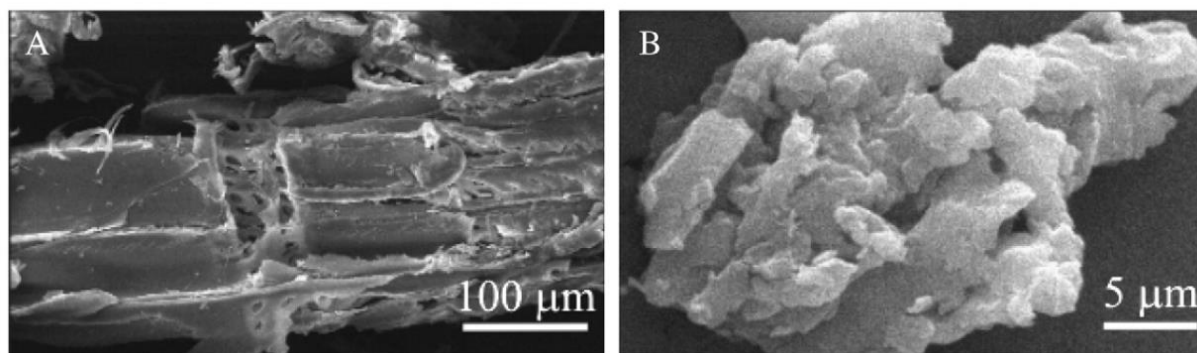


Abbildung 4-20: SEM-mikroskopische Aufnahmen der (a) unbehandelten Kiefernprobe und (b) des nach 240 min bei 200 °C hydrothermal umgesetzten Materials.

Die Verhältnisse von H/C beziehungsweise O/C lassen dabei auf eine Erhöhung von aromatischen Strukturen schließen. Allerdings sind die Veränderungen weniger stark ausgeprägt als bei der HTC von Cellulose, was auf die bereits vorher aromatische Struktur des Polymers zurückzuführen ist.

Auch Kruse et al. stellten nur geringe Veränderungen der Elementarzusammensetzung bei der hydrothermalen Umsetzung von Lignin fest. Selbst bei Temperaturen von 250 °C kann nur ein Anstieg des Kohlenstoffgehalts von 66 % (g g⁻¹) auf 76,6 % (g g⁻¹) erreicht werden. Die entstehende Kohle zeigt eine löchrige Struktur. Teile der Ausgangsstruktur werden herausgelöst und es entstehen kugelförmige Aushöhlungen.

4.3. Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Aminosäure

Bei der Verwertung von Abfallstoffen ist das Reaktionsverhalten von Proteinen von besonderem Interesse. Gerade in Nahrungsmittelresten und Abfällen der Nahrungsmittelindustrie fällt Biomasse mit hohen Proteingehalten an. Diese dürfen nach neueren Hygienevorschriften oft nicht als Tierfutter oder Dünger genutzt werden. Auch Fischreste dürfen nicht im Meer entsorgt werden. Folglich müssen andere Verwertungsmethoden gefunden werden. Zudem enthalten Nahrungsmittel höhere Konzentrationen an Wasser, oft über 70 % (g g^{-1}). Meist wird zunächst eine hydrothermale Vorbehandlung bei ca. 130-150 °C zum Abtöten von Bakterien und Viren durchgeführt. Die Anwendung der HTC als Verwertungsmethode liegt folglich nahe.

Proteine sind Biopolymere mit Aminosäuren als Grundbaustein. Da diese leicht zur Deaminierung neigen, entstehen oft basische Bedingungen, die bei den hydrothermalen Verfahren zu einer bevorzugten Bildung von wasserlöslichen Komponenten, Teeren und Asphalten führen. Deshalb wird oft von einer nicht Carbonisierbarkeit von Proteinen beziehungsweise stark proteinhaltigen Biomasse gesprochen.

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Fischresten unter nahkritischen Bedingungen konnte nur ein geringer Anteil an Aminosäuren isoliert werden [Yos-99]. Bei 270 °C und einer Reaktionszeit von 5 min fanden Yoshida et al. ein Maximum in der Ausbeute (siehe Abbildung 4-21). Als Hauptprodukte wurden Milch- und Phosphorsäure identifiziert.

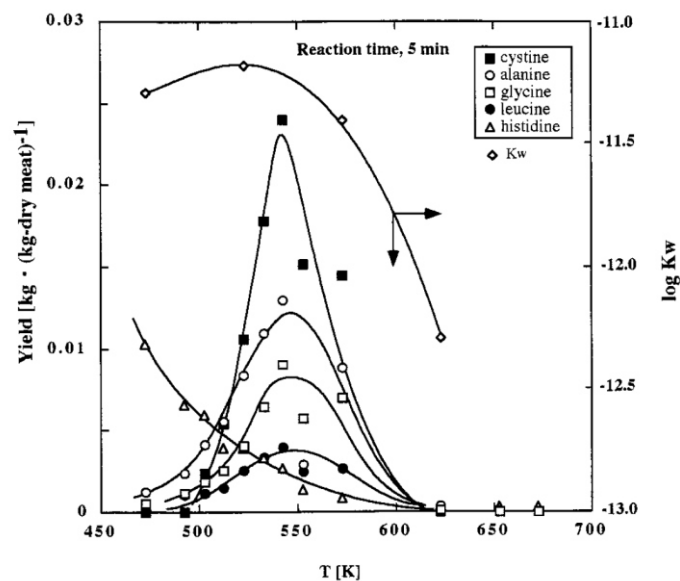


Abbildung 4-21: Ausbeute an verschiedenen Aminosäuren bei der hydrothermalen Umsetzung von Fischresten bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Reaktionszeit von 5 min.

Auch Kang et al. untersuchten die hydrothermale Umsetzung von Fischresten unter nah- und überkritischen Bedingungen [Kan-01]. Dabei wurde eine maximale Ausbeute an Aminosäuren bei 250 °C erzielt. Bei höheren Temperaturen verläuft die Zersetzung der Aminosäuren in organische Säuren wie Milch-, Essig- und Ameisensäure sehr schnell, so dass die entstehenden Aminosäuren kaum isoliert werden können.

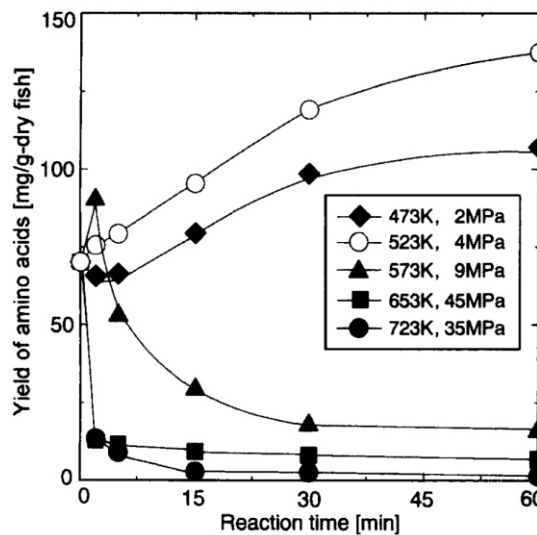


Abbildung 4-22: Ausbeute an Aminosäuren bei der hydrothermalen Umsetzung von Fischresten bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten [Kan-01].

Neben der Bildung von Aminosäuren verbleibt der größte Anteil an Kohlenstoff in Form von hochmolekularen Polymeren zurück, während geringere Anteile an Lipiden oder Peptiden gebildet werden.

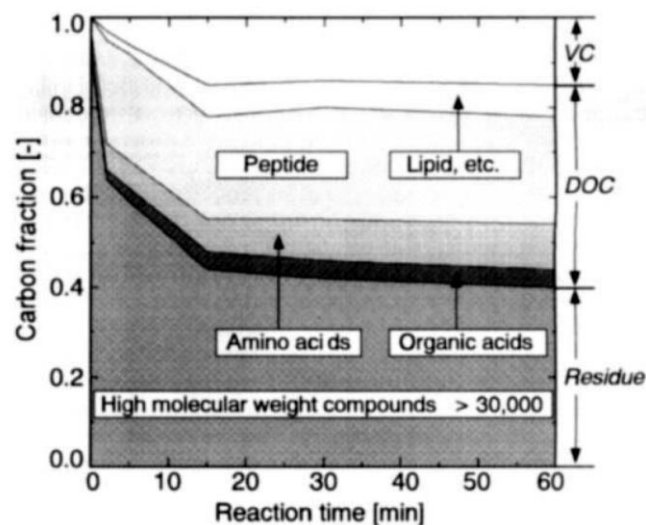


Abbildung 4-23: Aufteilung der C-Anteile nach der hydrothermalen Reaktion bei 250 °C und 40 bar nach unterschiedlichen Reaktionszeiten [Kan-01].

Auch die Umsetzung von Shrimpschalen zeigt ein analoges Verhalten [Qui-01]. Auffällig ist zudem, dass hauptsächlich einfache Aminosäuren wie Glycin und Alanin detektiert werden. Dies ist zum einen auf ihre höhere Stabilität bei diesen Bedingungen, zum anderen auf Zerfallsreaktionen komplexerer Aminosäuren zu Glycin und Alanin zurückzuführen. Glucosamine, die den Grundbaustein der Hauptkomponente Chitin bilden, wurden weder in der Umsetzung von Shrimpschalen noch bei Verwendung des reinen Chitin-Polysaccharides beobachtet. Dies wird durch die im Vergleich zur Hydrolyse schnell ablaufende Deaminierung erklärt.

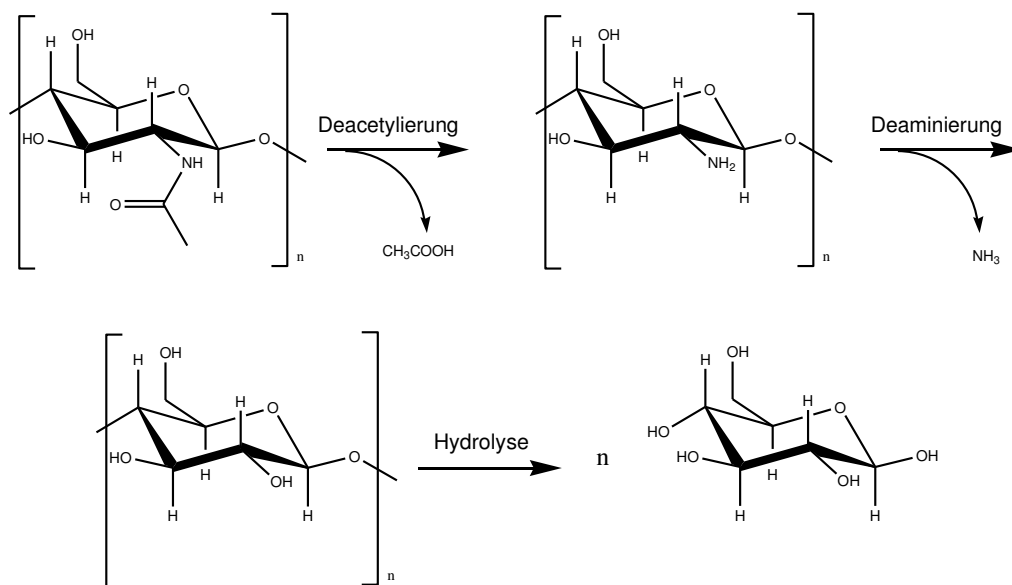
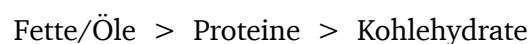


Abbildung 4-24: Von Quitain et al. vermutete Reaktionsfolge bei der hydrothermalen Umsetzung von Chitin [Qui-01]. Da zunächst die Deaminierung vor der Hydrolyse erfolgt, wird keine Bildung von Glucosaminen beobachtet.

Biller et al. untersuchten das Verhalten von verschiedenen proteinhaltigen Biomassen und Modellkomponenten bei der Hydrothermalen Verflüssigung bei 350 °C unter Zugabe von Natriumcarbonat und Ameisensäure [Bil-11]. Dabei zeigte sich folgende Reaktivitätsabfolge:



Kohlenhydrate konnten nur unter Zugabe von Natriumcarbonat zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Bei Verwendung von Ameisensäure zeigen alle

Biomassen einen höheren Anteil an Gasen. Durch die Umsetzung von Lipiden kann nur ein geringer Anstieg des C-Gehalts erreicht werden, allerdings bilden sie die größte Ausbeute an Rohöl.

Bei Analyse aller Rohöle konnten Phenole und weitere aromatische Strukturen festgestellt werden. Besonders bei proteinreichen Biomassen werden jedoch auch N-Heterocyclen wie Pyrrol und Piperidin detektiert.

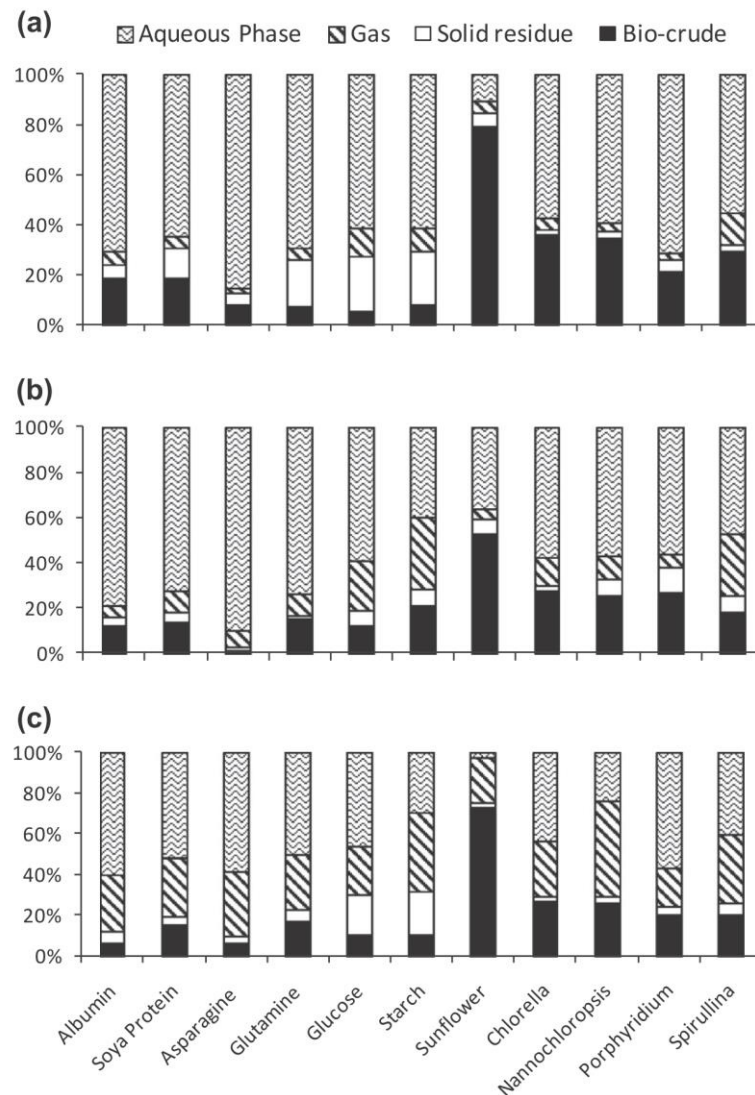


Abbildung 4-25: Ausbeute an wasserlöslichen Komponenten, Gas, Feststoffen und Rohöl bei 350 °C und einer Reaktionszeit von einer Stunde (a) ohne Zusatz, (b) unter Zusatz von Natriumcarbonat (1 M) und (c) Ameisensäure (1 M) [Bil-11].

Bei einem Vergleich der Umsetzung von Cellulose und Chitin unter nah- und überkritischen Bedingungen stellten Sakanishi et al. eine umgekehrte Reaktivität fest [Sak-99]. Während in nah- und überkritischen Bedingungen die Zersetzung von Cellulose stark gefördert wird, zeigt

sich für Chitin kaum eine Veränderung der Reaktivität. Gründe könnten die geringere Affinität zu Wasser und die Hydratisierungsfähigkeit von Chitin sein. Weitere Einflussfaktoren sind möglicherweise die unterschiedlichen Porengrößen der Substanzen. Jedoch besitzen diese Eigenschaften vermutlich im Vergleich zu den chemischen Unterschieden eher eine geringe Wirkung.

Computerbasierte Moleküldesign-Rechnungen bieten ebenfalls Erklärungsansätze. Dabei konnten starke, intermolekulare, elektrostatische Wechselwirkungen (eine Art Coulomb-Wechselwirkung) zwischen der NH-COCH_3 und OH -Gruppen (C-2-Position) festgestellt werden, die eine hohe Solvatationshürde ($-112 \text{ kcal mol}^{-1}$) selbst unter überkritischen Bedingungen darstellen.

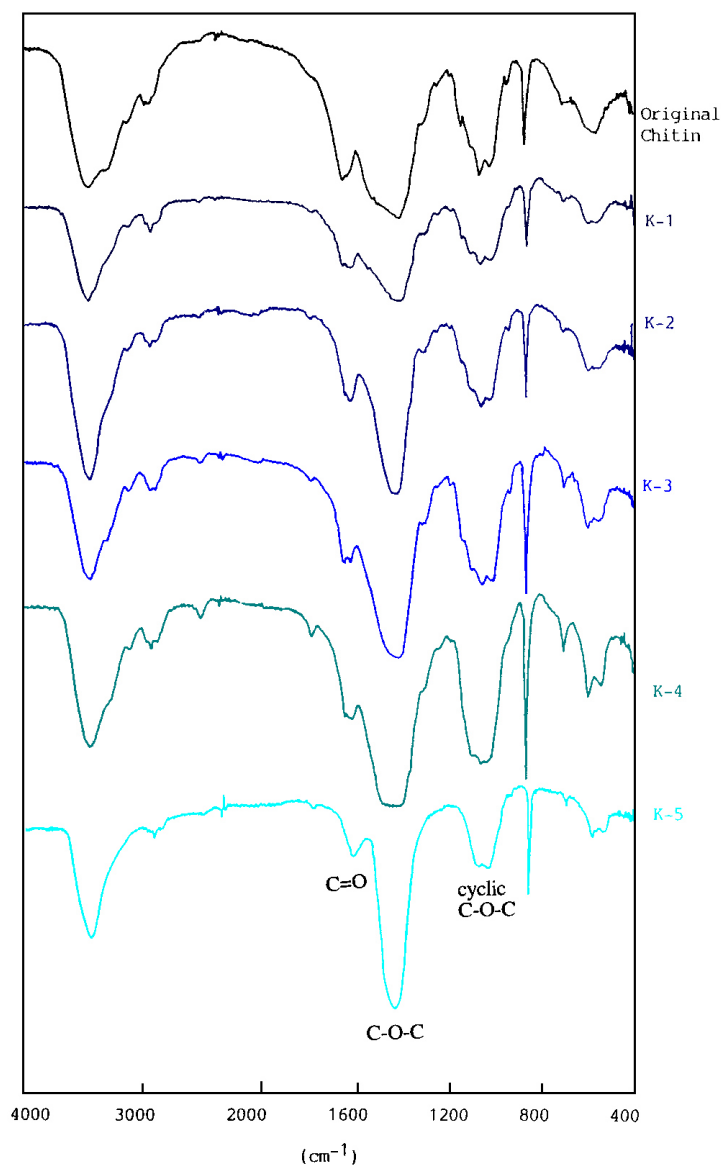


Abbildung 4-26: IR-Spektren von **Chitin** vor und nach der hydrothermalen Behandlung bei **K-1 354 °C**, **K-2 376 °C**, **K-3 387 °C**, **K-4 392 °C**, **K-5 399 °C** [Sak-99].

Die chemischen Veränderungen bei der hydrothermalen Behandlung von Chitin wurden mittels IR-Spektroskopie verfolgt (siehe Abbildung 4-26). Dabei zeigt sich eine Hydrolyse der Etherbindung bei 1400 cm^{-1} bei einer Reaktionstemperatur von ca. 350 °C . Zyklische Ether bei 1000 cm^{-1} werden erst ab Temperaturen von 370 °C beobachtet. Auch die partielle Hydrolyse der N-Acetylgruppe bei 1700 cm^{-1} ist sichtbar.

Um genauer die Hydrolyse und Reaktionen von Proteinen zu analysieren untersuchten Faisal et al. die hydrothermale Umsetzung von Dipeptiden bei 240 bis 300 °C und Reaktionszeiten von 200 s [Fai-05]. Neben Hydrolyse und Zerfall der Peptide wurde eine Cyclodehydratisierung beobachtet. Dabei zeigt die Selektivität in einem Bereich von 240 und 280 °C keine Abhängigkeit von der Temperatur. Mit zunehmender Reaktionszeit werden höhere Konzentrationen an Zerfallsprodukten, Aminosäuren aber auch an Cyclodipeptiden detektiert. Dies könnte auch eine Erklärung für die nur geringen Konzentrationen während der hydrothermalen Behandlung von proteinhaltigen Biomassen sein. Basierend auf ihren Ergebnissen stellten Faisal et al. ein Reaktionsschema unter Vernachlässigung der Zerfallsreaktionen auf (siehe Abbildung 4-27).

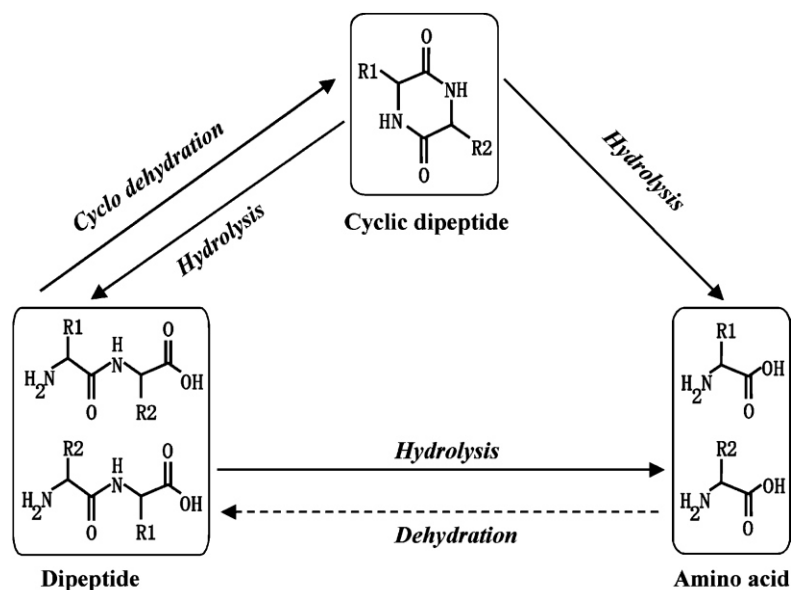


Abbildung 4-27: Reaktionsschema für die hydrothermale Umsetzung von Dipeptiden unter Vernachlässigung der Zerfallsreaktionen [Fai-05].

Qian et al. bestimmten basierend auf Untersuchungen mit Glycylglycin und Aminosäuren wie Glycin, L-Glycin und L-Alanin die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse sowie Zersetzungsreaktionen [Qia-93]. Dabei zeigt sich für die Hydrolyse im Temperaturbereich zwischen 100 und 220 °C ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit verläuft bei den untersuchten Drücken von 265 und 25 bar (Dampfdruck des Wassers bei 220 °C) nach einem Arrhenius-Ansatz. Allerdings wurde für den geringeren Druck von 25 bar eine mehr als doppelt so hohe Aktivierungsenergie von 98,9 kJ mol⁻¹ im Vergleich zu 44,1 kJ mol⁻¹ bei 265 bar berechnet. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit bereits in der Literatur bekannten Daten [Har-76]. Die Zersetzungsreaktion der Aminosäuren verläuft deutlich langsamer und kann als geschwindigkeitslimitierender Schritt gesehen werden.

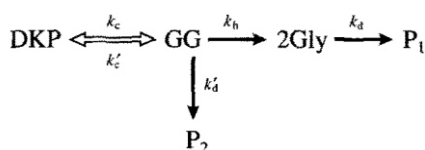


Abbildung 4-28: Reaktionsschema für die Reaktionen von Glycylglycin (**GG**) zu Diketopiperazin (**DKP**), Glycin (**Gly**) und den Zerfallsprodukten hier global als **P₁** bzw. **P₂** bezeichnet.

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind um zwei Größenordnungen kleiner als die für die Hydrolyse. Für den kleinen Druck werden selbst nach 20 h nur geringe Spuren an Zerfallsprodukten gefunden. Durch Zugabe von Magnetit können ihre Konzentrationen vor allem bei Reaktionen unter geringem Druck erhöht werden. Die Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzungsreaktion für die unterschiedlichen Aminosäuren sind klein (siehe Tabelle 4-4). Abbildung 4-28 zeigt das aufgestellte Reaktionssystem, wobei der direkte Zerfall von Glycylglycin zu **P₂** vernachlässigt wurde.

Tabelle 4-4: Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Glycylglycin (k_h) und die Zerfallsreaktion von Glycin (k_d -Glycin), L-Glycin (k_d -L-Glycin) und L-Alanin (k_d -L-Alanin) bei einem Druck von 265 bar [Qia-93].

Temperatur / °C	k_h /h ⁻¹ Hydrolyse Glycylglycin	k_d -Glycin /h ⁻¹ Zerfallsreaktion Glycin	k_d -L-Glycin /h ⁻¹ Zerfallsreaktion Glycin	k_d -L-Alanin /h ⁻¹ Zerfallsreaktion Glycin
100	$3,96 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
120	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$
160	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$
220	0,134	$6,88 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$

Neben den Untersuchungen an realen Biomassen und Peptiden wird oft das Reaktionsverhalten von Aminosäuren unter hydrothermalen Bedingungen analysiert. Dabei werden meist zwei Hauptreaktionen beobachtet: die **Decarboxylierung** und die **Deaminierung**.

Welche der beiden Reaktionen dominiert, ist neben den Reaktionsbedingungen auch abhängig von der Struktur der Aminosäuren. Darauf aufbauend kann je nach Aminosäure eine Reihe von weiteren Reaktionen ablaufen. Abbildung 4-29 zeigt eine Übersicht der Reaktionsmöglichkeiten von α - und β -Alanin und Glycin und ihren Zersetzungsprodukten. Diese Aminosäuren sind oft auch Zersetzungsprodukte bei der Umsetzung von höheren Aminosäuren und folglich von besonderem Interesse.

Aufgrund der großen Anzahl von Veröffentlichungen für die hydrothermale Umsetzung von Aminosäuren ist im Folgenden eine Übersicht über die Ergebnisse dargestellt.

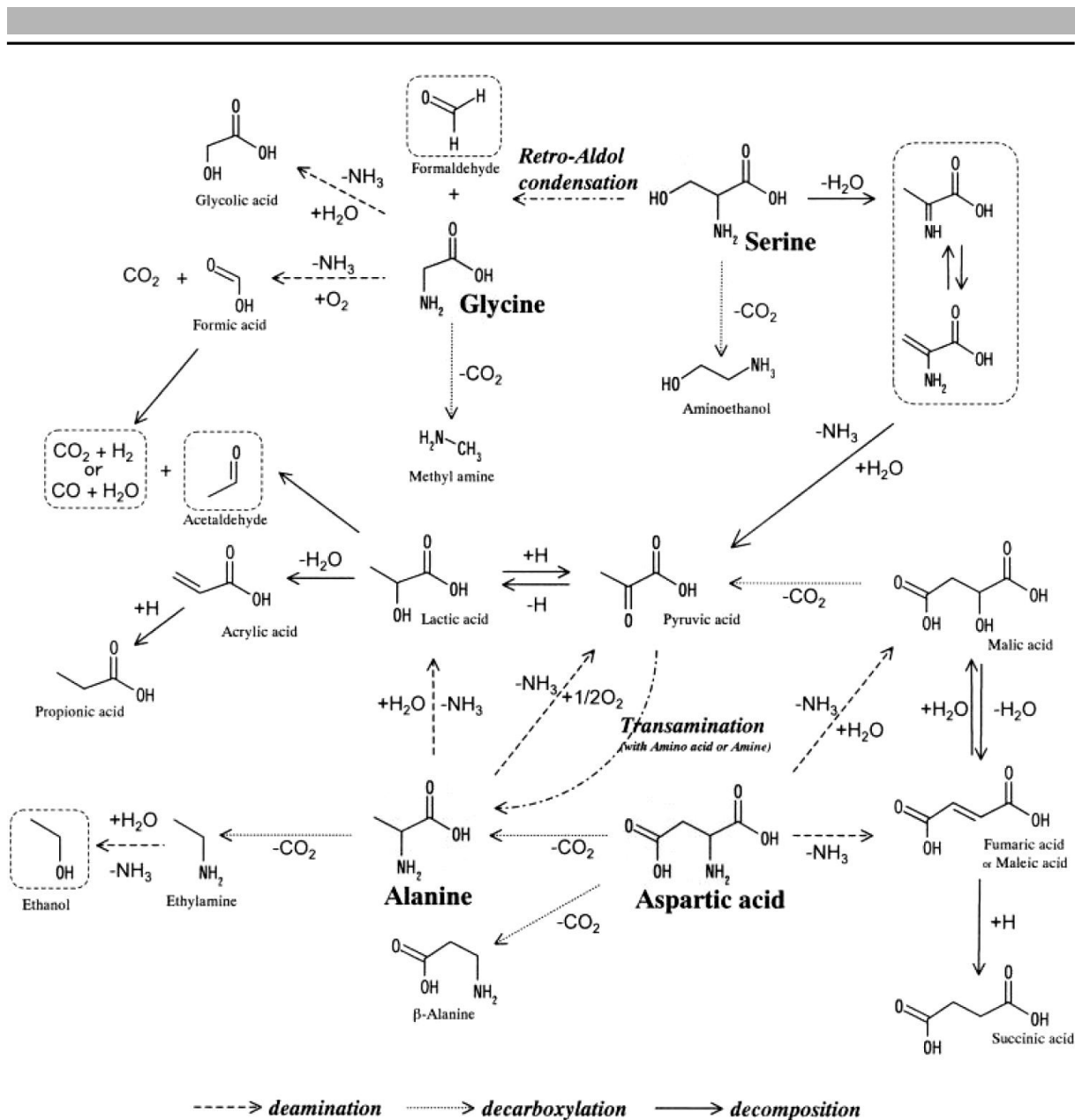


Abbildung 4-29: Theoretisch mögliche Reaktionsabläufe von α -Alanin, β -Alanin und Glycin und ihren Zersetzungsprodukten unter hydrothermalen Bedingungen [Sat-04].

Tabelle 4-5: Übersicht über die Reaktionen von Aminosäuren unter hydrothermalen Bedingungen.

Aminosäure	Reaktionsbedingungen	Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse	Literaturquelle
Glycin	120-180 °C, 20 bar	Bevorzugt: Dimerisierung und Cyclisierung	[Cox-07]
	120-220 °C /25 atm	Decarboxylierung und Deaminierung: 1.Ordnung	[Qia-93]
Glycin	200-340 °C, 200 bar	Globale Reaktionsordnung für Zersetzung: Erste Ordnung Produktion von Glycin aus z.B. Serin Hauptprodukte: NH ₃ , Methylamin, Glykolsäure, Ameisensäure	[Sat-04]
	95 °C, Zusatz: Zn (0,04 M)	Katalysiert die Bildung von Cyclopeptiden	[Cro-71]
	350 °C, 340 bar	Hauptprodukt: Methylamin Darüber hinaus: Diketopiperazin, Glykolsäure, Formaldehyd	[Kli-06]
	270-340 °C, 275 bar	Bevorzugte Deaminierung: Erste Ordnung Carbanion Mechanismus	[Li-03]
Alanin	200-340 °C, 200 bar	Globale Reaktionsordnung für Zersetzung: Erste Ordnung Produktion von Alanin aus z.B. Serin Hauptprodukte: NH ₃ , Ethylamin, Brenztrauben-, Milch-, Propion-, Essig-, Ameisensäure	[Sat-04]

Alanin	350 °C, 340 bar	Deaminierung und Decarboxylierung zu Ethylamin und Milchsäure, welche zu Acetaldehyd und Propionsäure umgesetzt werden.	[Kli-06]
	120-220 °C, 25 bar bzw. 265 bar	Decarboxylierung und Deaminierung: Erste Ordnung	[Qia-93]
Alanin	270-340 °C, 275 bar	Bevorzugte Deaminierung: Erste Ordnung Carbanion Mechanismus Geringere Decarboxylierung als Glycin, da längere Kette (elektro. und sterische Effekte)	[Li-03]
	243 °C Dampfdruck	Nur Decarboxylierung	[Val-64]
	120-180 °C, 20 bar	Bevorzugt: Dimerisierung und Cyclisierung	[Cox-07]
Valin, Leucin, Isoleucin	200-340 °C, 200 bar	Aufgrund der vgl. hoher Hydrophobizität schlechtere Reaktivität Globale Reaktionsordnung: eins Hauptprodukte: NH ₃ , Essig-, Ameisensäure	[Sat-04]
Serin /Threonin	200-340 °C, 200 bar	Zerfallsprodukte: Glycin und Alanin Globale Reaktionsordnung: eins	[Sat-04]
	100 °C, 24 h	Zersetzungsreaktion: Irreversible, Erster Ordnung	[Bad-78]

Serin /Threonin	110 °C, 15 h	<p>Hauptprodukte:</p> <p>Für Serin: Glycin, Alanin, α-Aminoacrylsäure, Pyruvaldehyd, NH₃, Formaldehyd, Brenztraubensäure,</p> <p>Für Threonin: Glycin, α-Aminobuttersäure, Alanin, Formaldehyd</p>	[Wie-49]
	270-340 °C, 275 bar	<p>Geschwindigkeitskonstanten durch CO₂-Bildung, zwischen pH 1,5-8,5 keine pH-Abhängigkeit</p>	[Li-03]
Asparaginsäure	200-340 °C, 200 bar	<p>Deaminierung dominiert, vermutlich aufgrund des niedrigen pH-Wertes (1,8)</p> <p>Globale Reaktionsordnung von eins</p> <p>Hauptprodukte: NH₃, Fumar-, Malein-, Äpfel-, Bernstein-, Brenztrauben-, Milch-, Essig-, Ameisensäure</p>	[Sat-04]
	200-260 °C, 200 bar	<p>Hauptsächlich Deaminierung</p> <p>Hauptprodukte: NH₃, Fumar-, Maleinsäure</p> <p>Reaktionsordnung: eins</p> <p>pH, Druck fast keinen Effekt</p> <p>Berechnung der Geschwindigkeitskonstante</p>	[Fai-06]
Phenylalanin	200-340 °C, 200 bar	<p>Aufgrund der vgl. hoher Hydrophobizität schlechtere Reaktivität</p> <p>Globale Reaktionsordnung von eins</p> <p>Hauptprodukte: NH₃, Essig-, Ameisensäure</p>	[Sat-04]

Cystein, Methionin	270-340 °C, 275 bar	Cystein: Deaminierung Methionin: Decarboxylierung Autokatalyse beider Reaktionen	[Li-03]
	180 °C, 1 h	Hauptprodukte für Cystein: 2- bzw. 4-Methylthiazol, Pyrrole, Trimethylperhydrodithiazine	[Zha-88]

4.4. Reaktionen zwischen Kohlenhydraten und Proteinen

Während die hydrothermale Umsetzung von isolierten Proteinen und Aminosäuren hauptsächlich zu wasserlöslichen und organischen Produkten führt, finden bei Zugabe von Kohlenhydraten Reaktionen zwischen den Komponenten statt, die auch zur Feststoffbildung führen können.

Zu beobachten ist diese Art von Reaktion bereits beim Erhitzen von Nahrungsmitteln zum Beispiel beim Braten von Fleisch oder beim Frittieren von Kartoffeln an der charakteristischen Braunfärbung [Led-90]. Das dabei oft entstehende Produkt Acrylamid [Ros-02] steht im Verdacht gesundheitsgefährdend zu sein [Muc-03], [WHO-02] und folglich sollte seine Entstehung vermieden werden. Die dafür verantwortliche Reaktion [Mot-02], die Maillard-Reaktion, wurde erstmals 1912 von dem französischen Chemiker Louis Maillard beschrieben [Mai-12]. Die Entwicklung eines Reaktionsschemas fand erst wesentlich später im Jahre 1953 von John E. Hodge statt [Hod-53].

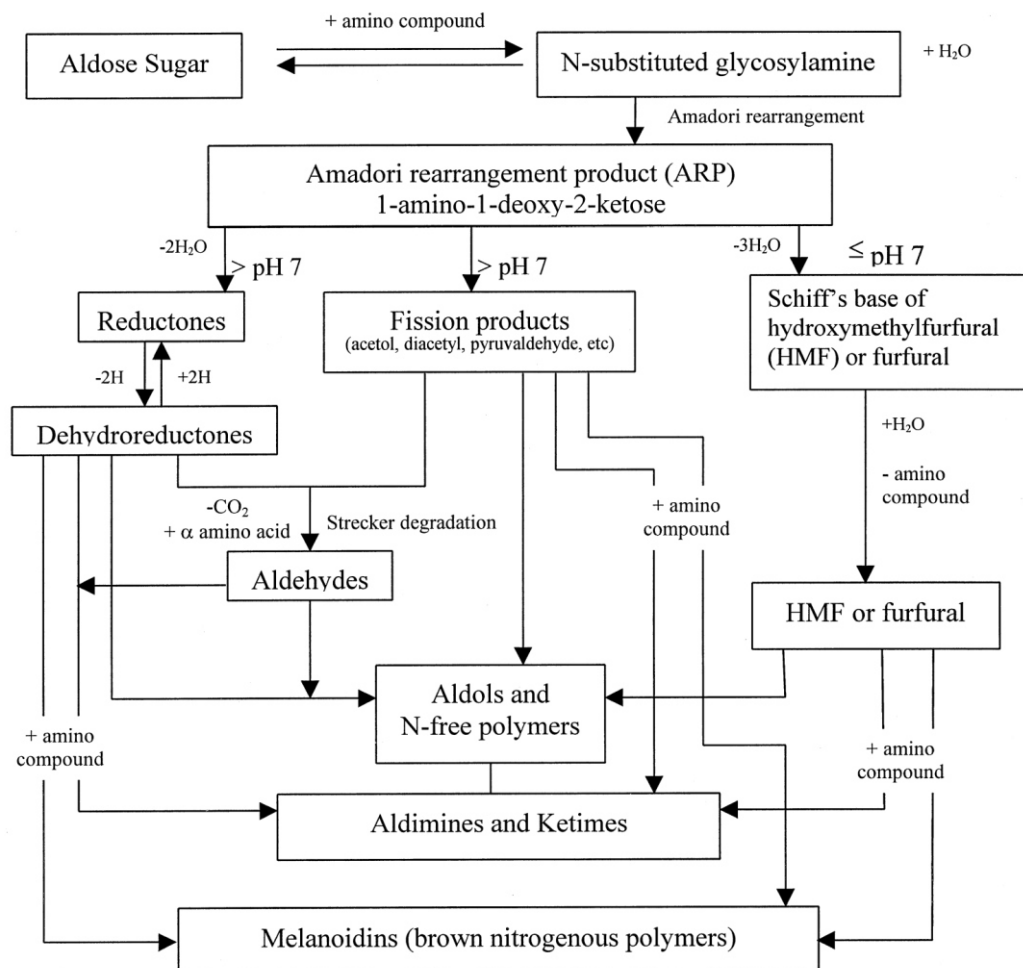


Abbildung 4-30: Reaktionsschema der Maillard-Reaktion entwickelt von Hodge [Mar-01].

Im ersten Schritt reagiert ein Zucker mit einer freien Amingruppe, wie sie zum Beispiel in Aminosäuren vorhanden ist. Dadurch wird ein N-substituiertes Glycosilamin gebildet. Anschließend findet eine Amadori-Umlagerung statt [Ama-31] (siehe Abbildung 4-31).

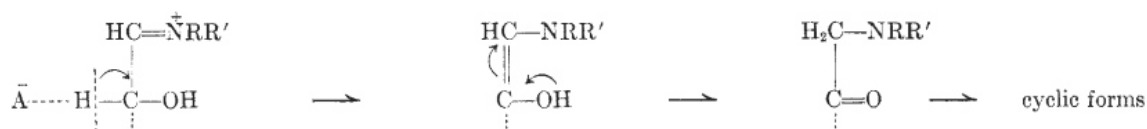


Abbildung 4-31: Reaktionsmechanismus der Amadori-Umlagerung [Isb-58].

Der weitere Reaktionsverlauf ist nun stark pH-Wert abhängig. Bei pH-Werten kleiner oder gleich sieben findet meist eine 1,2-Enolisierung statt, die je nach Ausgangsprodukt Furfural aus Pentosen beziehungsweise Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Hexosen bildet. Bei höheren pH-Werten zerfällt das Amadori-Produkt entweder zu Spaltprodukten wie Pyruvaldehyd, Hydroxyaceton und Diacetyl oder zu Reduktonen wie 4-Hydroxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-on. Abbildung 4-32 zeigt beispielhaft eine Reihe von Abbauprodukten des Amadori-Produktes Desoxy-1-piperidino-D-Fructose.

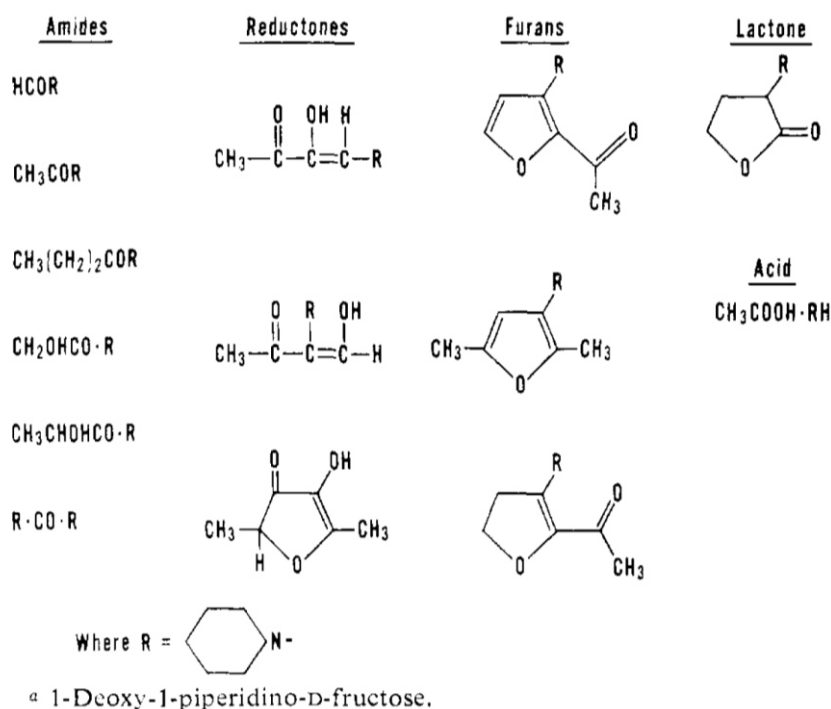


Abbildung 4-32: Abbauprodukte des Amadori-Produktes Desoxy-1-piperidino-D-Fructose [Mil-69].

Alle gebildeten Produkte zeigen hohe Reaktivitäten. So können die entstandenen Carbonylgruppen mit Aminen oder anderen Ketonen in einer Aldolreaktion reagieren. Dicarboxylkomponenten bilden mit Aminosäuren Aldehyde oder α -Aminoketone in einem Strecker-Abbau. Anschließend ist eine große Bandbreite von Reaktionen möglich. Neben Cyclisierung, Dehydratisierung, Retroaldolreaktionen und Isomerisierungen finden auch Kondensationen zu braunen stickstoffhaltigen Polymeren, den sogenannten Melanoiden statt.

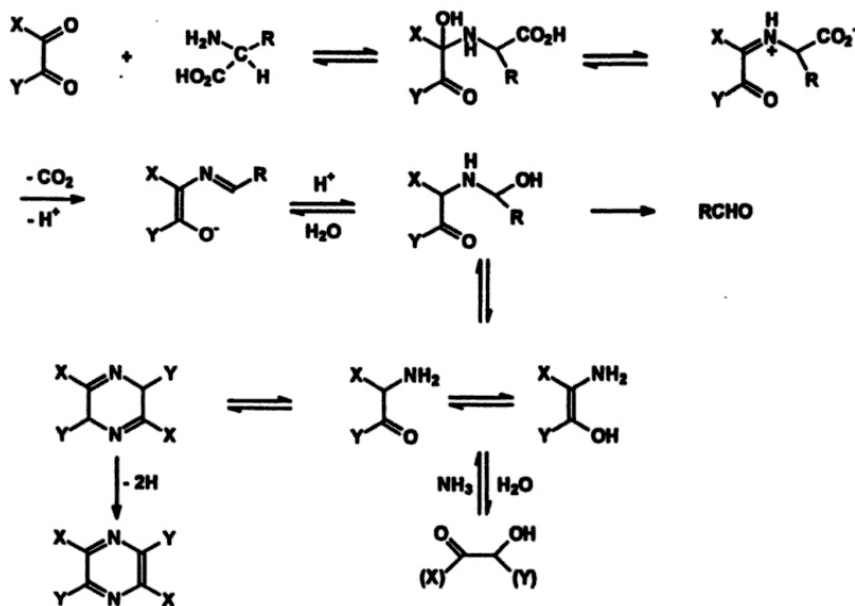


Abbildung 4-33: Strecker-Abbau von Dicarboxylen mit Aminosäuren [Riz-99].

Die Vorstellung des ablaufenden Mechanismus wurden für verschiedene pH-Werte und Ausgangsstoffe zum Beispiel durch Isotopenmarkierung verfeinert [Tre-95], [Yay-96]. Während unter milden Bedingungen (bis ca. 100 °C) vorwiegend die Maillard-Reaktion abläuft, überwiegt unter hydrothermalen Bedingungen wie für isolierte Aminosäuren (>180 °C) die Deaminierung. Im Folgenden werden deshalb der Anteil und der Einfluss der Maillard-Reaktion bei der HTC von proteinhaltigen Biomassen diskutiert.

Bei der HTC von Mikroalgen stellten Heilmann et al. einen hohen Anteil von Kohlenstoff in der flüssigen Phase fest [Hei-10]. Dies führten sie auf die Bildung von Maillard-Produkten zurück, bei denen es sich oft um heterocyclische, wasserlösliche Komponenten handelt. Auch bei der hydrothermalen Vergasung von fleischhaltigen Biomassen konnten Kruse et al. einen Einfluss der Proteine auf das Reaktionsverhalten beobachten [Kru-05a]. In den Versuchen wurde die Gasentwicklung und Komposition von Glucose mit Kaliumcarbonat, einer pflanzlichen (phyto mass) und einer proteinhaltigen Biomasse (zoo mass) verglichen. Wie

Abbildung 4-34 zeigt, entstehen mit Proteinen wesentlich weniger Gase zugunsten von wasserlöslichen Komponenten. Dafür können aus Sicht des Autors zwei mögliche Faktoren verantwortlich sein. Zum einen kann die Vergasung von Proteinen und Fetten wesentlich langsamer verlaufen, so dass bei den untersuchten Reaktionszeiten noch keine Zersetzung stattfand. Glucose wird hauptsächlich in einer Retroaldolreaktion in kleinere Fragmente zersetzt [Kab-97]. Bei Fetten oder Proteinen ist diese Art an Reaktion jedoch nicht möglich. Dies deutet auf einen langsameren Verlauf der Zersetzung hin. Jedoch sind die Anteile an Fett (3,3 % (g g^{-1})) und Protein (8,3 % (g g^{-1})) gering, so dass nur kleine Unterschiede entstehen würden.

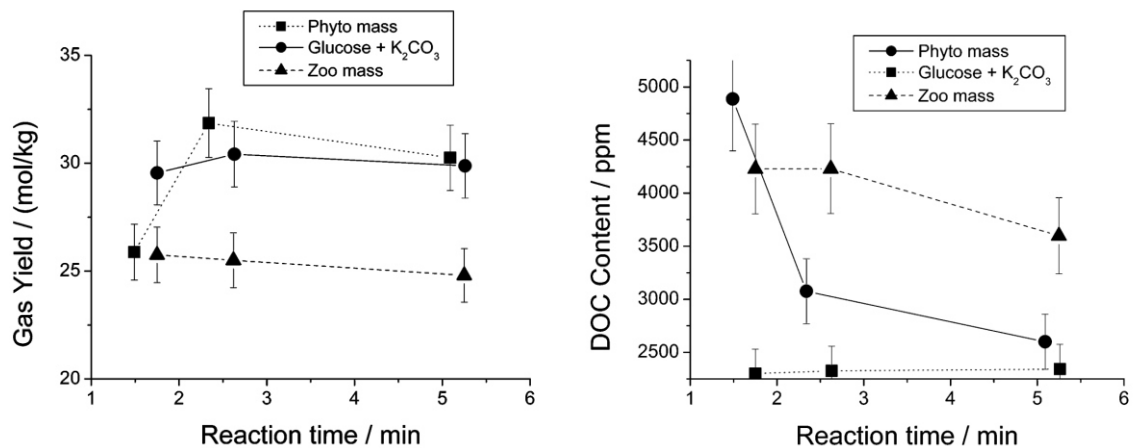


Abbildung 4-34: Gasausbeute und gelöster Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)-Anteil bei der Umsetzung von pflanzlicher (Phyto mass) und proteinhaltige Biomasse (zoo mass) und einem Glucose (5 % (g g^{-1})) mit Kaliumcarbonat (0,5 % (g g^{-1})) bei 500 °C und 300 bar [Kru-05].

Zum anderen könnten Fette und Proteine die Zersetzungsreaktion von Kohlehydraten beeinflussen und inhibieren. Dabei sind zwei verschiedene Inhibierungen vorstellbar. Die Gase reagieren zum Teil auf Basis einer freien Radikalkettenreaktion [Bue-02]. Durch die Bildung von Maillard-Produkten können diese Art von Radikalen jedoch gut stabilisiert werden, so dass die Menge an entstehenden Gasen zurückgeht. Darüber hinaus führt die Bildung von Maillard-Produkten zu einer Verringerung der Konzentration an Zersetzungsprodukten und so zu einer geringeren Gasbildung.

Die Ausbeute an Gasen verringert sich durch die Zugabe von Alanin, während der Anteil an gelöstem Kohlenstoff in der wässrigen Phase bei Zugabe von Alanin steigt. Auch die Zugabe von Urea zu Kohlenhydraten führt zu einer geringeren Gasbildung. Aufbauend auf diesen Untersuchungen stellten Kruse et al. ein Reaktionsschema aufgestellt in dem dieser Einfluss berücksichtigt wird (siehe Abbildung 4-37).

Genauere strukturelle Untersuchungen mittels ^{13}C - beziehungsweise ^{15}N -NMR über die entstehenden Strukturen bei der HTC von Kohlehydraten mit Stickstoffkomponenten wurden von Baccile et al. durchgeführt [Bac-11]. Dazu wurden Gemische aus Glucose und Albumin, N-Glucosamin beziehungsweise Glucose und Glycin untersucht. Wie anhand der Elementaranalyse zu sehen ist, wird Stickstoff in allen entstehenden Feststoffen eingebaut. Dabei stellten Baccile et al. jedoch fest, dass nicht wie zu erwarten Melanoid-Strukturen dominieren, sondern hauptsächlich Stickstoffheterocyclen zu finden sind. So waren keine Amingruppen nachweisbar, wohingegen aromatische Stickstoffverbindungen wie Pyrazine, mit der aromatischen Kohlenstoff-Struktur konjugiert sind.

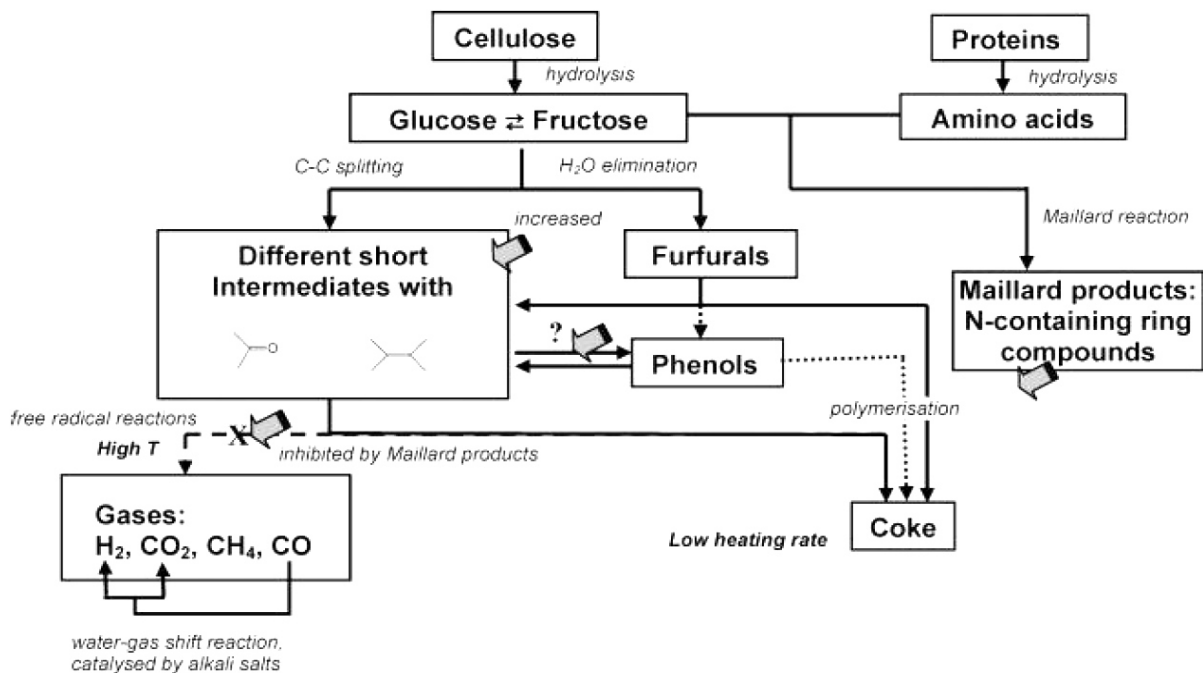


Abbildung 4-37: Reaktionsschema für die Hydrothermale Vergasung von Kohlenhydraten unter dem Einfluss von Proteinen [Kru-07].

Neben der Verwertung von Biomasse ist auch eine Anwendung in Gasspeicherung, Katalyse oder im Bereich der Elektrochemie durch die Funktionalisierung mit Stickstoff oder weiteren Fremdatomen möglich [Zha-10]. Abbildung 4-38 zeigt den Einfluss der Aminosäurezugabe

auf die Partikelgrößen und ihre Verteilung. Dabei werden durch die Zugabe größere Partikel gebildet und die Ausbildung von größeren Sphären katalysiert.

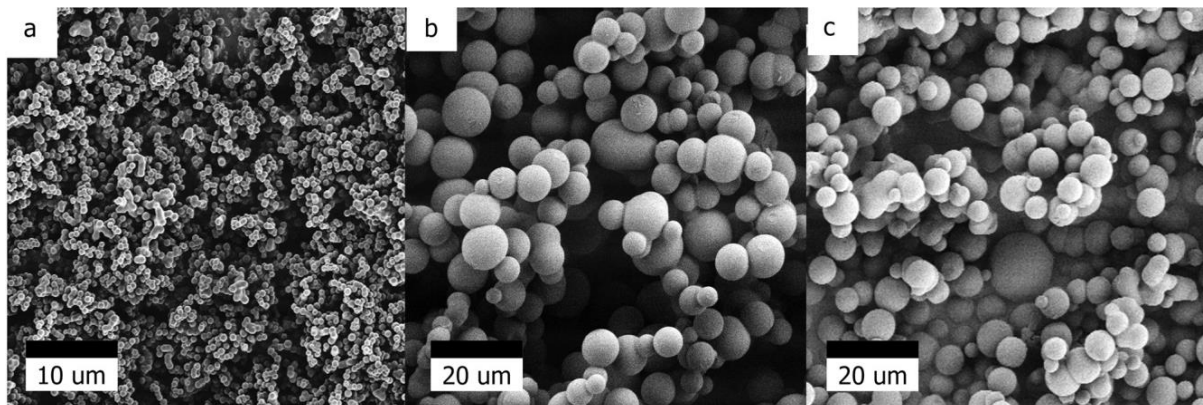


Abbildung 4-38: SEM-Aufnahmen von Feststoffproben nach der hydrothermalen Behandlung bei 180 °C von (a) Glucose für 16 h, (b) Glucose und Cystein für 5,5 h und (c) Thienyl-Cystein für 5,5 h [Woh-12]. Der Zusatz von Aminosäuren katalysiert die Ausbildung einer Hülle und führt zu einer heterogenen Partikelgrößenverteilung.

Auch in ihrer strukturellen Zusammensetzung sind Unterschiede zwischen den Feststoffen unter Zugabe von Cystein (b) und Thienyl-Cystein zu sehen. Während im ersten Fall vor allem Thiole und Amide zu beobachten sind, werden unter Zugabe von Thionyl-Cystein Schwefelether gebildet. Durch Kalzinierung der Feststoffprobe (hier am Beispiel von Aerogelen) können die funktionellen Gruppen jedoch verändert und in stabilere Gruppen überführt werden [Whi-11]. Dabei sind die Amingruppen immer mehr in aromatische Strukturen eingebunden.

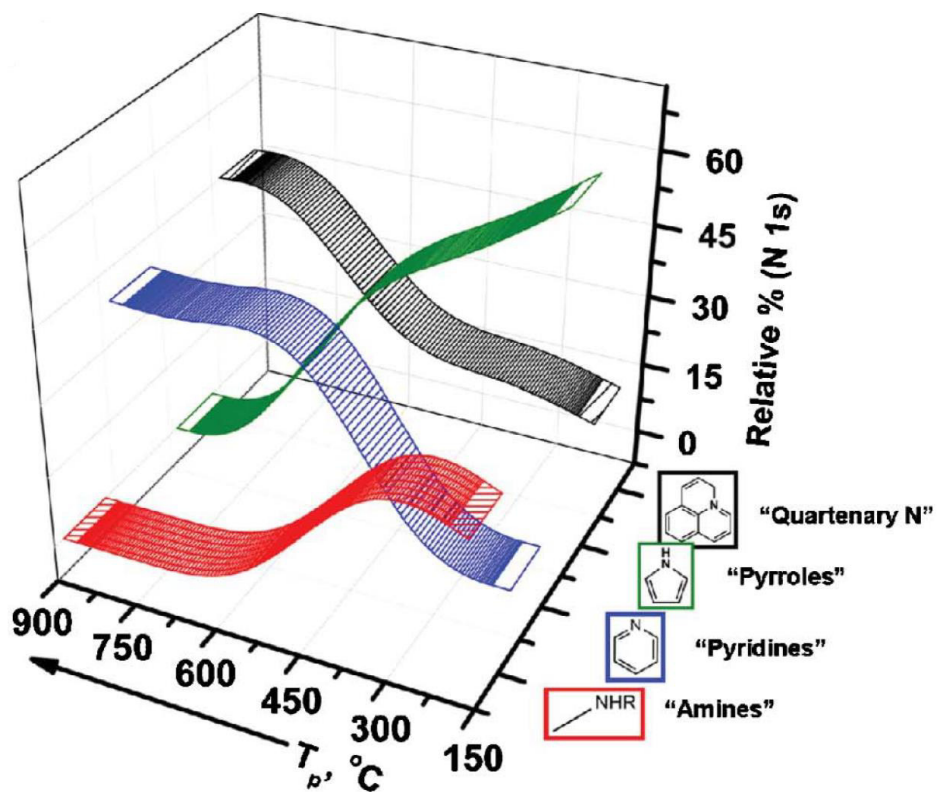


Abbildung 4-39: Relativer Anteil an verschiedenen chemischen Gruppen in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur nach der HTC von Glucose und Ovalbumin bei 180 °C bestimmt mit XPS [Whi-11].

Alternativ zur hydrothermalen Umsetzung von Präkursoren, wie zum Beispiel Imidazol, können auch die gewünschten funktionellen Gruppen durch Zugabe von geeigneten Komponenten in den Kohlederivaten gebunden werden [Cak-10], [Tit-12].

4.5. Aufgabe des Wassers bei hydrothermalen Behandlungen

Bei der HTC laufen neben der Hydrolyse hauptsächlich Dehydratisierungsreaktionen ab. Dies scheint überraschend, da Wasser als Lösemittel, aber auch als Katalysator fungiert. Deshalb sollen im Folgenden die Eigenschaften von Wasser und ihre Funktion bei Reaktionen vorgestellt werden.

High temperature water (HTW), meist definiert für flüssiges Wasser über 200 °C oder überkritisches Wasser ($T > 374\text{ °C}$, $p > 221,2\text{ bar}$) [Aki-02], zeichnet sich durch besondere Eigenschaften aus, die es als Reaktionsmedium aber auch als Katalysator besonders interessant machen. So wird seine Anwendung für die chemische Synthese [Sav-95], [An-97], zur Abfallbeseitigung [Kat-96], [Hou-96], zum Plastikrecycling [Sav-99] und für die Verwertung von Biomasse diskutiert.

HTW besitzt eine kleinere Dielektrizitätskonstante [Tes-99], weniger und schwächere Wasserstoffbrückenbindungen [Miz-96] und eine höhere Kompressibilität als Wasser bei tieferen Temperaturen. Dadurch steigt die Löslichkeit von Gasen und organischen Molekülen [Reb-59], [Con-66]. Zudem ist sein Ionenprodukt um mehrere Größenordnungen größer als bei Raumtemperatur und kann durch Variation der Temperatur und des Druckes eingestellt werden. Dadurch kann HTW von ionischen bis hin zu radikalischen Reaktionen unterstützen und katalysieren.

In Hydrolyse- und Hydratisierungsreaktionen kann HTW sowohl die Funktion einer Säure als auch einer Base übernehmen. So wird in der Literatur oft die Hydrolyse von Sauerstofffunktionen wie Ether [Tow-88], [Tay-01] und Ester [Tsa-92] beschrieben. Bei letzterer Reaktion [Les-99] findet, wie auch bei Amiden [Iye-97], eine Autokatalyse durch die Freisetzung von Säuren statt. Die katalytische Wirkung von HTW kann auch zur Begünstigung von Eliminierungsreaktionen führen [Ott-06]. So stellten Xu et al. eine Korrelation zwischen dem Umsatz von *tert*-Butylalkohol und der Protonenkonzentration fest [Xu-97]. Aber auch Aldol-Kondensationen können durch die Verwendung von HTW begünstigt werden [Kat-92]. Dieser Effekt ist meist auf eine Basen-Katalyse zurückzuführen [Ram-87].

Neben einer Säure und Base kann HTW auch die Funktion einer Wasserstoffquelle übernehmen. In der Pyrolyse wird so die Bildung von Kohlen vermieden. Die Freisetzung von Wasserstoff erfolgt meist durch Oxidation der Kohlenstoffkomponenten mit Wasser [Hou-86]. So wird bei der Reaktion von Benzylaminen durch Oxidation des Benzylcarbons Wasserstoff gebildet [Hou-89].



Den Einfluss von Wasser untersuchten auch Liu et al. [Liu-10]. Dabei verglichen sie die chemischen und strukturellen Eigenschaften von aus Kiefernholz pyrolytisch und hydrothermal hergestellter Kohle. Tabelle 4-6 zeigt die Elementarzusammensetzung der unterschiedlichen Produkte. Dabei fällt der hohe Aschegehalt der pyrolytischen Probe auf. Während bei der HTC lösliche anorganische Komponenten in der wässrigen Phase abgetrennt werden, verbleiben diese bei der Pyrolyse im Feststoff. Der resultierende, relative niedrige Ascheschmelzpunkt kann sich als problematisch bei der Verbrennung herausstellen [Fau-06]. Bei Vergleich der C/O-Verhältnisse fällt auf, dass die Pyrolyse (atomares Verhältnis: ~33,8) eine viel weitreichendere Konzentrierung von Kohlenstoff zur Folge hat als die HTC (atomares Verhältnis: ~2,4).

Tabelle 4-6: Elementaranalyse, Aschegehalt, Anteil flüchtiger Komponenten und fixiertem Kohlenstoff von Kiefernholz, bei 300 °C für 20 min hydrothermal und bei 700 °C für 2 h pyrolytisch behandelte Kohle [Liu-10].

Probe	C-Anteil /% (g g ⁻¹)	H-Anteil /% (g g ⁻¹)	N-Anteil /% (g g ⁻¹)	O-Anteil /% (g g ⁻¹)	Asche- gehalt / % (g g ⁻¹)	Flüchtige Sub. /% (g g ⁻¹)	Fixierter C / % (g g ⁻¹)
Kiefernholz	49,25	6,18	0,30	44,17	0,30	78,86	14,25
Hydro. Probe	61,60	3,42	0,16	34,82	10,90	42,98	43,26
Pyro. Probe	95,30	0,82	0,12	3,76	38,83	3,20	57,05

Der relative große Anteil an sauerstoffhaltigen Gruppen zeigt sich auch in dem pH-Wert. Während die hydrothermale Kohle einen pH-Wert von 3,8 erreicht, ist der pyrolytische Feststoff mit einem pH-Wert von 6,6 nahezu neutral. Durch Boehm-Titration wurden auch die verschiedenen funktionellen Gruppen bestimmt (siehe Tabelle 4-7). Wie bereits aus der Elementaranalyse sichtbar, enthält die hydrothermale Probe deutlich mehr funktionelle Sauerstoffgruppen. Vor allem bei den Lactonen zeigen sich große Unterschiede (0,41 vgl. 0,01).

Tabelle 4-7: Funktionelle Sauerstoffoberflächengruppen von **bei 300 °C für 20 min hydrothermal** und **bei 700 °C für 2 h pyrolytisch** behandelte Kohlen [Liu-10].

Probe	Saure Oberflächengruppen mol/ g			pH-Wert
	Carboxylgruppe	Lactone	Phenole	
Kiefernholz	0,10	0,16	0,17	
Hydro. Probe	0,18	0,41	0,25	3,80
Pyroly. Probe	0,02	0,01	0,16	6,60

Auch IR-Spektren verdeutlichen die höhere Funktionalität der hydrothermal hergestellten Kohle gegenüber der pyrolytisch dargestellten Probe. So zeigen sich Banden im Bereich von Carboxyl- (1600 cm^{-1} und 1460 cm^{-1}) und Carbonyl- (1700 cm^{-1}) gruppen, deren Intensität im Vergleich zu den Eduktspektren zunehmen. Die Intensität der Schwingungsbanden der C-O- und OH-Bindung verringert sich hingegen.

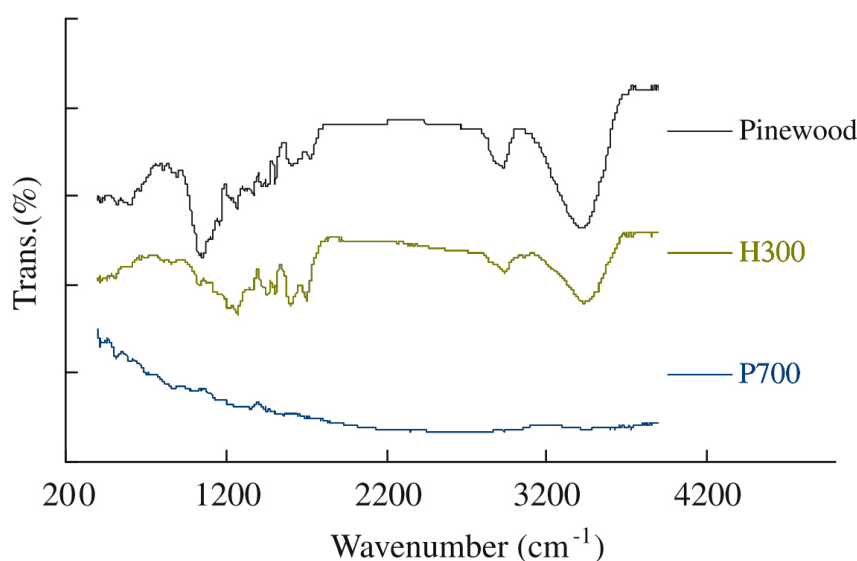


Abbildung 4-40: Vergleich der IR-Spektren von **bei 300 °C für 20 min hydrothermal** und **bei 700 °C für 2 h pyrolytisch** behandelte Kohlen [Liu-10] und Kiefernholz. .

Die unterschiedlichen Synthesemethoden führen auch zu verschiedenen Oberflächenstrukturen. So weist die pyrolytische Kohle eine hohe Anzahl an Makroporen auf, welche durch Schmelz- und Fusionsprozesse von kleineren Molekülen entstehen. Dadurch bilden sich höhere BET-Oberflächen von $29\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ im Vergleich zu $21\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ für hydrothermale Kohlen. Jedoch wird in der Literatur beschrieben [Sha-02], dass die

Oberfläche der Pyrolysekohle stark von der Pyrolyse-Temperatur abhängt. Die Oberfläche des hydrothermalen Feststoffes zeigt eine raue und unebenere Beschaffenheit.

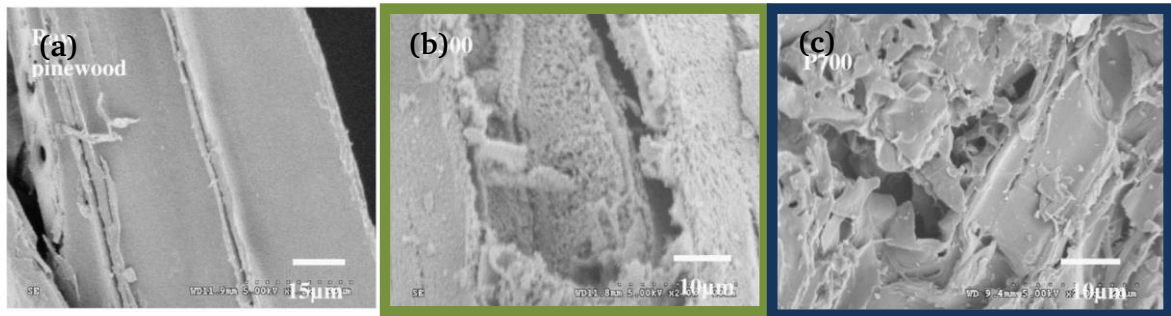


Abbildung 4-41: SEM-Aufnahmen von Kiefernholz (a), bei 300 °C für 20 min hydrothermal (b) und bei 700 °C für 2 h pyrolytisch (c) behandelte Kohlen [Liu-10].

Auch bei der Analyse von Maisstroh wird eine höhere Funktionalität, besonders an Sauerstoffgruppen, der hydrothermalen Kohlen beobachtet [Fue-10]. So sind in den IR-Spektren sowie XPS-Aufnahmen Carboxyl- und Carbonylgruppen zu sehen, während die Pyrolyseprobe nur aromatische Strukturen aufweist. Auch die ^{13}C -NMR-Untersuchungen lassen ähnliche Schlüsse zu. In der pyrolytischen Kohle dominieren die aromatischen Bereiche. Die Hydrokohle hingegen besitzt vermehrt Ether- bzw. Carbonylgruppen. Auch im Alkylbereich finden sich Signale. Während die Hydrokohle eine höhere Sauerstofffunktionalität besitzt, ist ihr Stickstoffgehalt geringer ($0,65 \text{ } (\text{g g}^{-1})$) als im Pyrolyserückstand ($0,78 \text{ } (\text{g g}^{-1})$). Auch kann mit Hilfe der hydrothermalen Synthese eine höhere Kohlenstoffausbeute von $57 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ im Vergleich zu $46 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ für die Pyrolyse erreicht werden.

Tabelle 4-8: Zusammensetzung und chemische Struktur von Maisstroh, der hydrothermal bei 250 °C und 40 bar für 4 h beziehungsweise bei 550 °C für 15 min pyrolytisch gebildeten Kohle [Fue-10].

Probe	Asche- gehalt / % (g g^{-1})	C-Anteil / % (g g^{-1})	N-Anteil / % (g g^{-1})	C_{eff}	Oberflächengruppen / mol kg^{-1}		pH- Wert
					Carboxyl.	Phenole	
Maisstroh	2,8	42,9					
Hydro.Probe	2,1	67,8	0,65	57	0,07	0,37	4,70
Pyroly. Probe	10,8	74,3	0,78	46	0,04	0,30	9,89

Eine genauere Strukturanalyse der Unterschiede zwischen aus Glucose pyrolytisch, beziehungsweise hydrothermal gewonnener Kohle, wurde mittels ^{13}C -NMR durchgeführt

[Fal-11a]. Dazu behandelten Falco et al. die hydrothermal bei 180 °C für 12 h behandelte Kohle durch Kalzinierung nach und verglichen sie mit dem pyrolytisch erhaltenen Feststoff. Tabelle 4-1 zeigt die Unterschiede in der Elementaranalyse der verschiedenen Proben.

Tabelle 4-9: Elementaranalyse der **Hydrokohle (HTC-Glu)** nach **Kalzinierung bei 350 °C (HTC-Glu_350), 550 °C (HTC-Glu_550), 750 °C (HTC-Glu_750)** und der **Pyrolyseprobe bei 350 °C (Glu_350), 750 °C (Glu_750)** mit dem Ausgangsstoff Glucose [Fal-11a].

Probe	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil / % (g g ⁻¹)	O/C	H/C
HTC-Glu	64,47	4,69	30,84	0,36	0,87
HTC-Glu_350	66,95	4,03	29,02	0,32	0,72
HTC-Glu_550	84,66	2,83	12,51	0,11	0,40
HTC-Glu_750	94,04	1,67	4,29	0,03	0,21
Glu_350	59,18	4,96	35,86	0,49	1,01
Glu_750	94,02	0,92	5,06	0,04	0,12

Eine Kalzinierung bei 350 °C führt zu nahezu keiner Änderung in der Elementarzusammensetzung des Feststoffes. Auch die Steigerung des C-Gehalts für die Pyrolyseprobe liegt in einem vergleichbaren Bereich. Erst bei höheren Kalzinierungs- und Pyrolysetemperaturen kann auch der Kohlenstoffanteil signifikant erhöht werden.

In der ¹³C-NMR zeigen sich bereits nach der Kalzinierung bei 350 °C Veränderungen im Bereich von 150-100 ppm (siehe Abbildung 4-42). Mit zunehmender Temperatur der Nachbehandlung verstärkt sich das Signal bei 127 ppm während die Bandenintensität anderer Bindungen, wie z.B. der Furanstruktur, zurückgeht. Die Spektren deuten auf eine zunehmende Aromatisierung des Feststoffes hin, welches sich auch in der Abnahme des Sauerstoffanteils zeigt (siehe Tabelle 4-9).

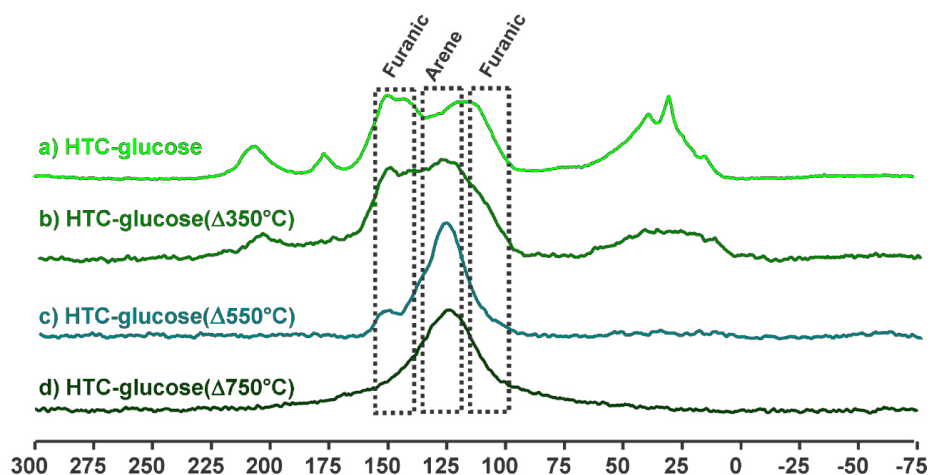
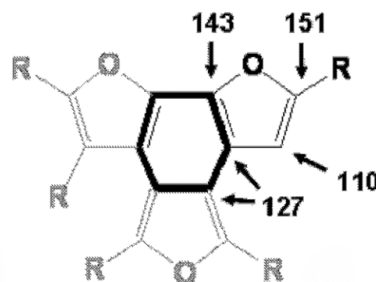


Abbildung 4-42: Single-Puls MAS-¹³C-NMR Spektren von **Hydrokohle a)**, nach der **Kalzinierung bei 350 °C (HTC-Glu_350 b)**, **550 °C (HTC-Glu_550 c)** und **750 °C (HTC-Glu_750 d)** [Fal-11a].

Als eines der Hauptmerkmale konnte folgende Struktur identifiziert werden:



Diese Struktur kann sowohl die bestehende Furan- als auch aromatischen Strukturen erklären und in Einklang bringen.

Beim Vergleich der NMR-Spektren von bei 350 °C hydrothermal und pyrolytisch hergestellter Kohle fällt vor allem das Signal bei 75 ppm auf (siehe Abbildung 4-43), welches auf den höheren Sauerstoffgehalt und die dadurch existierenden Sauerstoffgruppen zurückzuführen ist. Bei Betrachtung der NMR-Spektren von Glucose, Stärke und Xylose ist zu beobachten, dass das Edukt nur wenig Einfluss auf die bei der Pyrolyse entstehenden Produkte [San-03] besitzt. Die Chemie der HTC scheint hingegen stärker durch das Edukt beeinflusst. Zum Beispiel zeigt das Produkt aus Xylose kaum Furanstrukturen und ähnelt eher dem Pyrolysefeststoff [Bac-09].

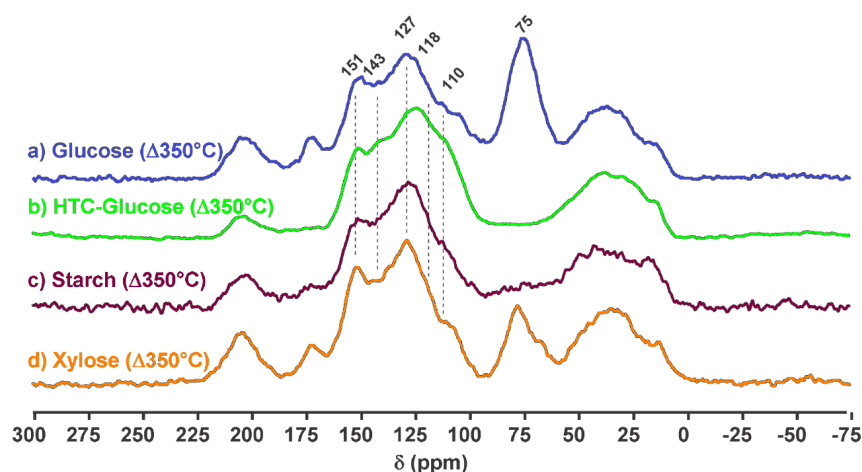


Abbildung 4-43: MAS- ^{13}C -NMR-Spektren, der bei 350 °C aus Glucose hydrothermal hergestellten Kohle (HTC-Glu₃₅₀) b), dem pyrolytisch aus Glucose hergestelltem Feststoff (Glu₃₅₀) a) und den aus Stärke (Starch) beziehungsweise Xylose pyrolytisch hergestellten Komponenten [Fal-11a].

Durch geringere Temperaturen bei der HTC oder kürzere Reaktionszeiten dominieren furanreiche Strukturen zu Ungunsten von Aromaten [Fal-11b]. Durch eine anschließende Kalzinierung können vermehrt aromatische Einheiten gebildet werden. Abbildung 4-44 zeigt die erzeugten Strukturen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

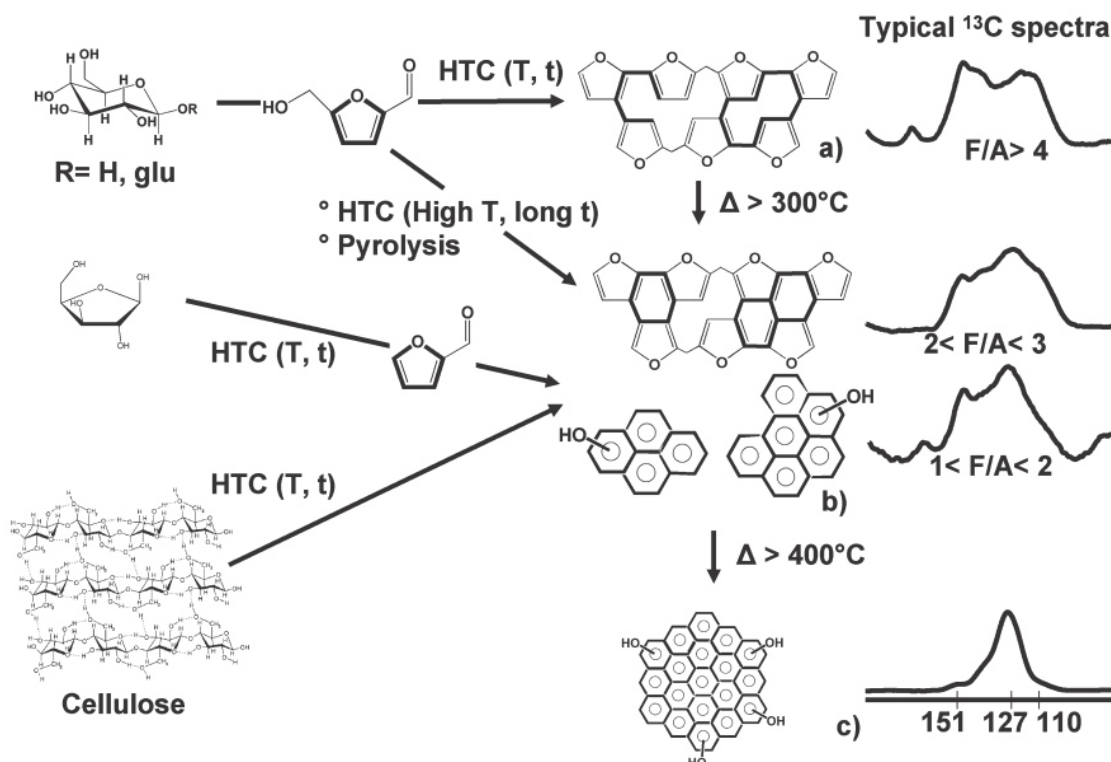


Abbildung 4-44: Schematische Darstellung der durch Pyrolyse und HTC mit anschließender Kalzinierung sich bildenden Strukturen [Fal-11a].

4.6. Analyse kohleartiger Strukturen und ihrer Oberflächengruppen

Unter dem Begriff Kohle ist eine große Bandbreite verschiedener chemischer Strukturen zusammengefasst. Eine Zuordnung erfolgt meist auf Basis des Kohlenstoffgehalts. Tabelle 4-10 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Kohlearten. Bei der umgangssprachlich bekannten Steinkohle handelt es sich um einen Sammelbegriff für hochwertige Formen von Kohle.

Tabelle 4-10: Übersicht über die verschiedenen Kohlearten und ihre Eigenschaften [Fra-77].

	H ₂ O-Gehalt Rohkohle / % (g g ⁻¹)	Flüchtige Bestand- teile / %	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil / % (g g ⁻¹)	Heizwert / MJ kg ⁻¹
Braunkohle	45-60	60-43	65-75	8,0-5,5	30-12	<28
Flamm- kohle	4-7	45-40	75-81	6,6-5,8	>9,8	>32
Gasflamm- kohle	3-6	40-35	81-85	5,8-5,6	9,8-7,3	33,0-34,2
Gaskohle	3-5	35-28	85-87,5	5,6-5,0	7,3-4,5	33,9-34,8
Fettkohle	2-4	28-19	87,5-89,5	5,0-4,5	4,5-3,2	34,5-35,6
Esskohle	2-4	19-14	89,5-90,5	4,5-4,0	3,2-2,8	35,2-35,6
Magerkohle	1-3	14-12	90,5-91,5	4,0-3,75	2,8-2,5	35,2-35,5
Anthrazit	<2	<12	>91,5	<3,75	<2,0	35,0-35,3

Der in der Kohle enthaltene Sauerstoff kann in Form verschiedener chemischer Gruppen im Feststoff gebunden sein. Abbildung 4-45 zeigt eine Übersicht über mögliche Oberflächenoxigenate in kohleähnlichen Strukturen.

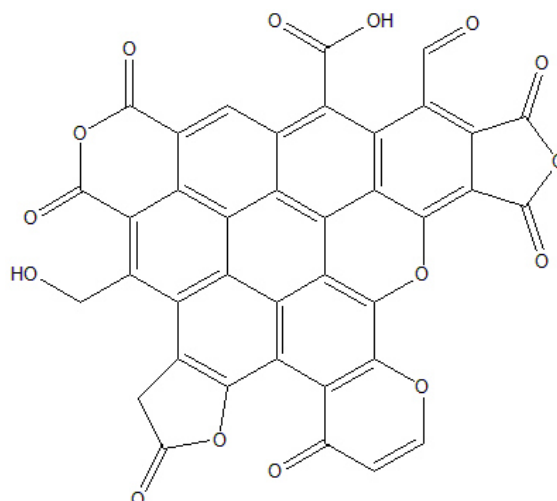


Abbildung 4-45: Übersicht über die in kohleartigen Strukturen möglichen Sauerstoffgruppen [Koh-10].

Die sauerstoffhaltigen Oberflächenstrukturen unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften wie pH-Wert, Zersetzungstemperatur und –gase (siehe Tabelle 4-11). Diese werden zur Charakterisierung der Kohle genutzt. Dabei sollen im Folgenden die Titration nach Böhm, Derivatisierung der Oberflächengruppen, temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen und spektroskopische Verfahren als Methoden vorgestellt werden.

Tabelle 4-11: Übersicht über die charakteristischen, chemischen Eigenschaften funktioneller Oberflächenoxigenate auf kohleähnlichen Strukturen.

Oberflächengruppe	Wässrige Suspension	Zersetzungsgas	Zersetzungstemperatur / °C	Literatur
Carboxylgruppen	stark sauer	CO ₂	100-250	[Zhu-94], [Zie-96]
Anhydride	stark sauer	CO/CO ₂	350-450	[Zie-96], [Hay-00]
Phenole	sauer	CO	600-700	[Zie-96], [Kun-08]
Lacton	schwach sauer	CO ₂	350-600	[Zie-96], [Hay-00]
Carbonylgruppen	schwach sauer	CO	370-900	[Hay-00], [Sur-93]
Pyrone	basisch	CO	>900	[Zie-96], [Hay-00]

Bei der **Titration nach Boehm** handelt es sich um eine nasschemische Neutralisationstitation, die von Hans-Peter Boehm 1964 entwickelt wurde [Boe-64], [Boe-66]. Auf Basis ihrer unterschiedlichen Aziditäten können die einzelnen chemischen Gruppen selektiv neutralisiert werden. Die Titration der sauren Gruppen erfolgt meist mit Natronlauge, Natriumhydrogencarbonat oder auch Natriumcarbonat (siehe Tabelle 4-12). Basische Strukturen können äquivalent dazu mit Salzsäure bestimmt werden. Zum Erreichen einer hohen Reproduzierbarkeit ist das Arbeiten unter Inertgas sowie die Verwendung einer pH-Elektrode zu empfehlen [And-10]. Zur Analyse jeder einzelnen chemischen Gruppe ist jedoch ein großer Zeitaufwand notwendig. Des Weiteren werden Oberflächengruppen in kleineren Poren oft nicht berücksichtigt. Durch den diffusionslimitierten Transport sind zur genauen Analyse lange Kontaktzeiten von bis zu mehreren Tagen notwendig [Las-01].

Tabelle 4-12: Übersicht der pK_A -Werte der verwendeten Titratoren [Las-01].

Verwendeter Titrator	pK_A -Wert	Neutralisierte Gruppen
NaHCO_3	6,37	Carboxyle
Na_2CO_3	10,25	Carboxyle, Lactone
NaOH	15,74	Carboxyle, Lactone, Phenole

Bei der **Derivatisierungsmethode** handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die funktionellen Gruppen selektiv mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt werden. Diese werden meist im Überschuss eingesetzt und anschließend rücktitriert. So reagiert zum Beispiel Acetanhydrid unter basischen Bedingungen nur mit Phenolen und Aminen [Bak-94], während bei Senkung des pH-Wertes auch Alkohole einer Reaktion unterliegen. Das überschüssige Acetanhydrid wird durch Einwirken von Temperatur hydrolysiert und mit Natronlauge als Titrator bestimmt. Besonders für Polymere ist dieses Verfahren zur Bestimmung der sogenannten Hydroxylzahl mit Acetanhydrid und Pyridin etabliert und standardisiert worden [Din-71]. Tabelle 4-13 zeigt eine Übersicht über mögliche Derivatisierungsmittel.

Tabelle 4-13: Übersicht über eine Auswahl an Derivatisierungsreagenzien und ihre selektive Anwendung [Lan-06].

Derivatisierungsreagenz	derivatisierte Gruppe
Trifluoracetanhydrid	Hydroxygruppen
Trifluorethanol	Carboxylgruppen
Trifluorethylhydrazin	Carbonylgruppe

Eine andere Alternative bieten **temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen**. Dieses Verfahren beruht auf den unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen und –gasen der einzelnen funktionellen Gruppen. Dabei wird die zu analysierende Probe unter Inertgas auf eine definierte Temperatur aufgeheizt und die entstehenden Gase ermittelt. Auf Basis der gewählten Temperatur und der Art der Gase können dann chemische Gruppen in ihrer Art und auch Anzahl identifiziert werden. Als schwierig stellt sich hier jedoch durch die Überlappung der Desorptionsbereiche die Zuordnung spezifischer, einzelner Gruppen dar. Es kann folglich oft nur eine Gesamtmenge an Oberflächengruppen bestimmt werden. Daher erfolgt meist eine Verknüpfung dieser Methode mit anderen Verfahren.

Zhou et al. lösten dieses Problem bei der Charakterisierung von Kohlenstoffnanofasern durch Dekonvolution der gemessenen Gasspektren, so dass einzelne funktionellen Gruppen bestimmt und quantifiziert werden konnten [Zho-07].

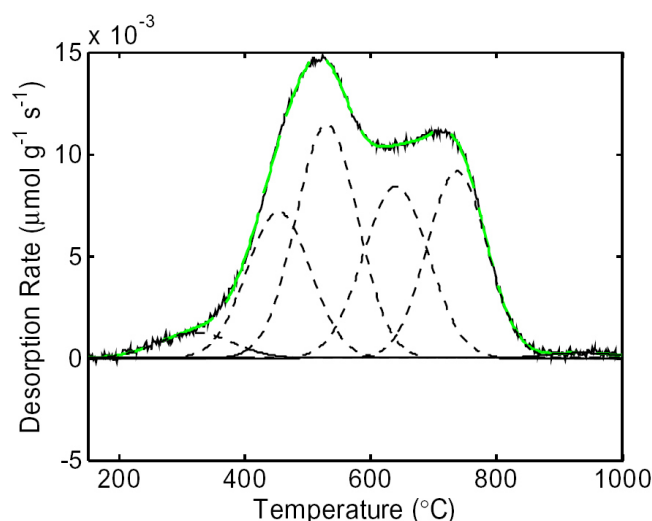


Abbildung 4-46: Darstellung der Gasentwicklung bei der TPD-Messung von Kohlenstoffnanofasern (grün) und den simulierten Gasen basierend auf verschiedenen funktionellen Gruppen [Zho-07].

Neben den chemischen Verfahren stehen auch spektroskopische Methoden zur Analyse der chemischen Struktur zur Verfügung. Die **Photoelektronenspektroskopie (XPS)** beruht auf der Messung der Bindungsenergie emittierter Elektronen, welche abhängig von Atomart und chemischer Umgebung variiert. Die, im Vergleich zur Halbwertsbreite, geringen Unterschiede in den Bindungsenergien führen zu einer Überlappung der Peaks, die eine Dekonvolution der Spektren notwendig macht. Zur Quantifizierung wird meist eine Kombination mit weiteren Methoden verwendet [Lan-06]. Nachteilig bei dieser Methode zeigt sich die nur geringe Messtiefe. Nur Elektronen aus der obersten Schicht von einigen Nanometern werden detektiert [Las-01].

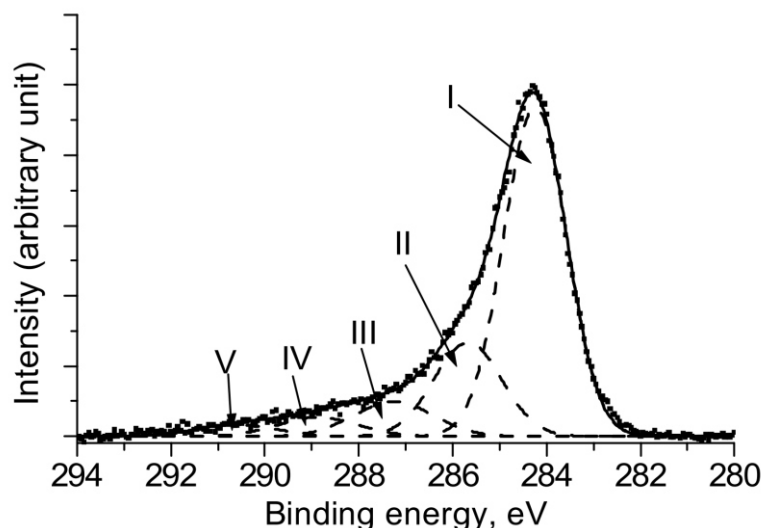


Abbildung 4-47: Ausschnitt aus einem XPS-Spektrum der C-1s-Schale. Durch Dekonvolution konnten fünf Peaks und folglich Gruppen identifiziert werden: I: Graphitischer Kohlenstoff, II: Hydroxyl- und Ethergruppen, III: Carbonylgruppen, IV: Carboxyl- und Estergruppen und V: „shake-up“ [Ban-78] Satellit-Peak des π - π^* Übergangs im Aromaten [Las-01].

Eine weitere Methode zur Analyse ist die **Festkörper-NMR (Solid-State Nuclear Magnetic Resonance)**. Dabei sind mit neueren Methoden wie *Magic Angel Spinning* und zweidimensionale NMR nicht nur eine genaue Identifizierung sondern auch meist eine Quantifizierung der aromatischen Strukturen und funktionellen Gruppen möglich [Alt-12]. Allerdings sind der apparative Aufwand und die Kosten bei der Anschaffung nachteilig.

Eine einfache und zur Charakterisierung von organischen Substanzen etablierte Methode ist die **IR-Spektroskopie**. Bei der Untersuchung von kohleähnlichen Materialien wird meist unter starker Verdünnung ein Kaliumbromidpressling angefertigt und eine Messung in Transmission

durchgeführt. Während eine qualitative Auswertung auf Basis von Literaturdaten stattfindet (siehe Abbildung 4-48), ist eine quantitative Untersuchung oft nur schwer möglich.

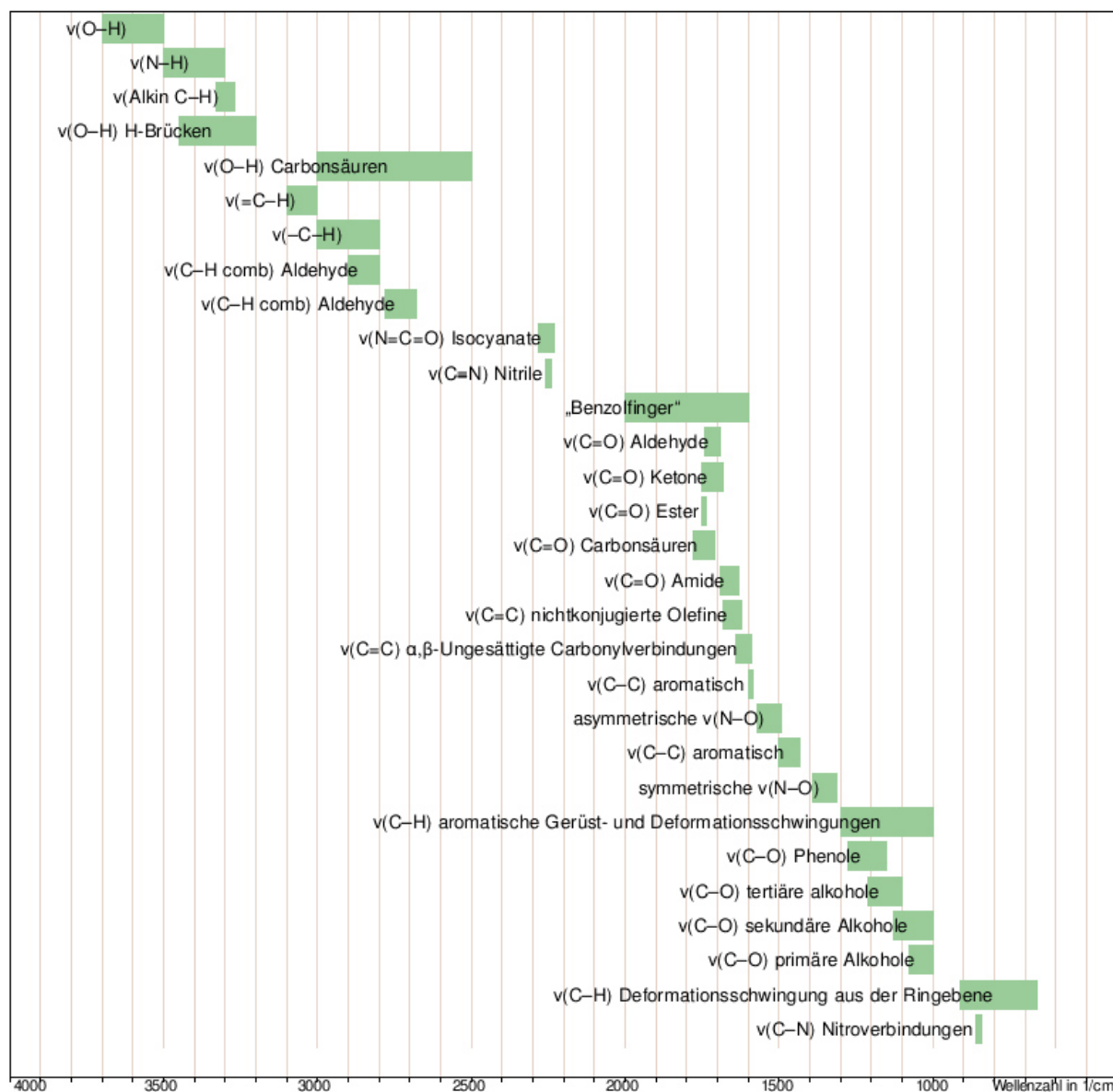


Abbildung 4-48: Übersicht über die Lage der Banden der wichtigsten funktionellen Gruppen in der IR-Spektroskopie [Dur-12].

Eine Möglichkeit zur quantitativen Analyse bietet eine Kalibrierung mit Referenzsubstanzen. So untersuchten Geng et al. Carbonsäuregruppen in Kohlematerialien [Gen-09]. Durch eine Dekonvolution mit neun Gaußfunktionen im Wellenzahlbereich von 1800 und 1500 cm^{-1} erfolgte eine genaue Untersuchung der Unterschiede zwischen den Proben. Zur Bestimmung des absoluten Carbonsäuregehalts wurden verschiedene Carbonsäuren untersucht und eine

Kalibriergerade mit unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen. Auf dieser Basis können molare Absorptionskoeffizienten bestimmt und auf die Proben übertragen werden.

Die Charakterisierung der Kohle neben der Elementaranalyse ist aufgrund der dunklen Farbe schwierig. Bei Untersuchungen mittels konventioneller IR-Spektroskopie sind Presslinge mit hohen Verdünnungsgraden notwendig. Dies erschwert natürlich eine genaue Analyse einzelner funktioneller Gruppen. Als Alternative bietet sich gerade für schwarze Feststoffe die **DRIFT-(Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations) Spektroskopie** an [Dro-08]. Hierbei findet die Aufnahme der Spektren nicht wie bei der konventionellen IR-Spektroskopie in Transmission sondern in diffuser Reflexion statt. Dadurch ist kein Anfertigen von Presslingen und folglich keine Verdünnung und mechanische Einwirkung auf die Probe notwendig. Auch können schon kleine strukturelle Änderungen detektiert werden. Gerade in der heterogenen Katalyse eignet sich diese Methode zur Untersuchung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Die Zuordnung der Banden erfolgt auf Basis der in der Literatur bekannten IR-Adsorptionsbanden.

Analog der Gasphasenanalyse ist die Zuordnung einzelner Banden aufgrund von Überlagerungen schwierig. Eine Betrachtung einzelner funktioneller Gruppen kann durch Dekonvolution mit Gauss-Funktionen erfolgen. Zur Identifizierung und auch um eine Quantifizierung zu ermöglichen ist eine Kombination mit weiteren Methoden sinnvoll. Dazu werden meist TPD und XPS-Experimente genutzt.

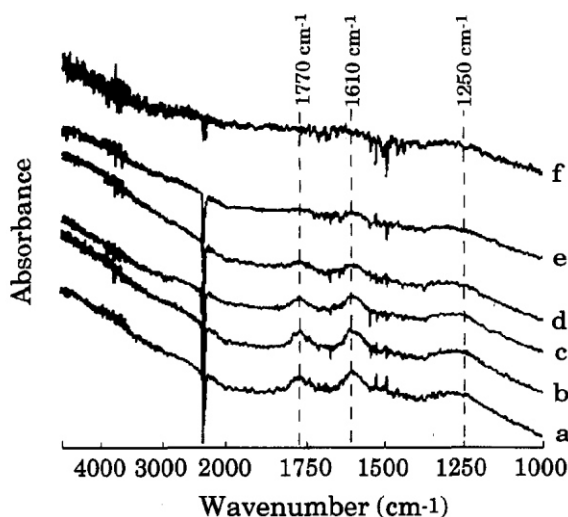


Abbildung 4-49: DRIFT-Spektren einer Reaktorprobe nach der Vergasungsreaktion (a) und nach einer anschließenden Temperaturbehandlung bei (b) 550 °C, (c) 600 °C, (d) 650 °C, (e) 700 °C und 750 °C [Zhu-94].

Eine Kombination aus DRIFTS, TPD und XPS wird zum Beispiel zur Untersuchung der Oberflächenspezies und -vorgänge bei der Vergasung von Kohlen genutzt [Zhu-94], [Fig-99]. Zur Identifizierung der DRIFTS-Banden wurden die Proben auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt und die Veränderungen in den Spektren betrachtet. Durch die Zersetzungsgase und -temperatur konnten die Bande bei 1770 cm^{-1} der C=O-Schwingung der Lactone, beziehungsweise Anhydride, bei 1610 cm^{-1} der C=C-Schwingung der aromatischen Strukturen und bei 1250 cm^{-1} der C-O-Schwingung von Ether- und Estergruppen zugeordnet werden. Aufbauend auf dieser Methode kann der Reaktionsverlauf beobachtet werden. So untersuchten Koch et al. den Mechanismus bei der Luftoxidation von Kohle [Koc-98]. Dabei wurden die aufgenommen Ex-situ-DRIFTS-Spektren mit Gauss-Funktionen dargestellt und so der Reaktionsverlauf einzelner funktioneller Gruppen bestimmt.

Abbildung 4-50 zeigt die Vorgehensweise bei der Identifizierung und Quantifizierung von Oberflächenoxigenaten bei der Ozonolyse von Aktivkohlen [Koh-10].

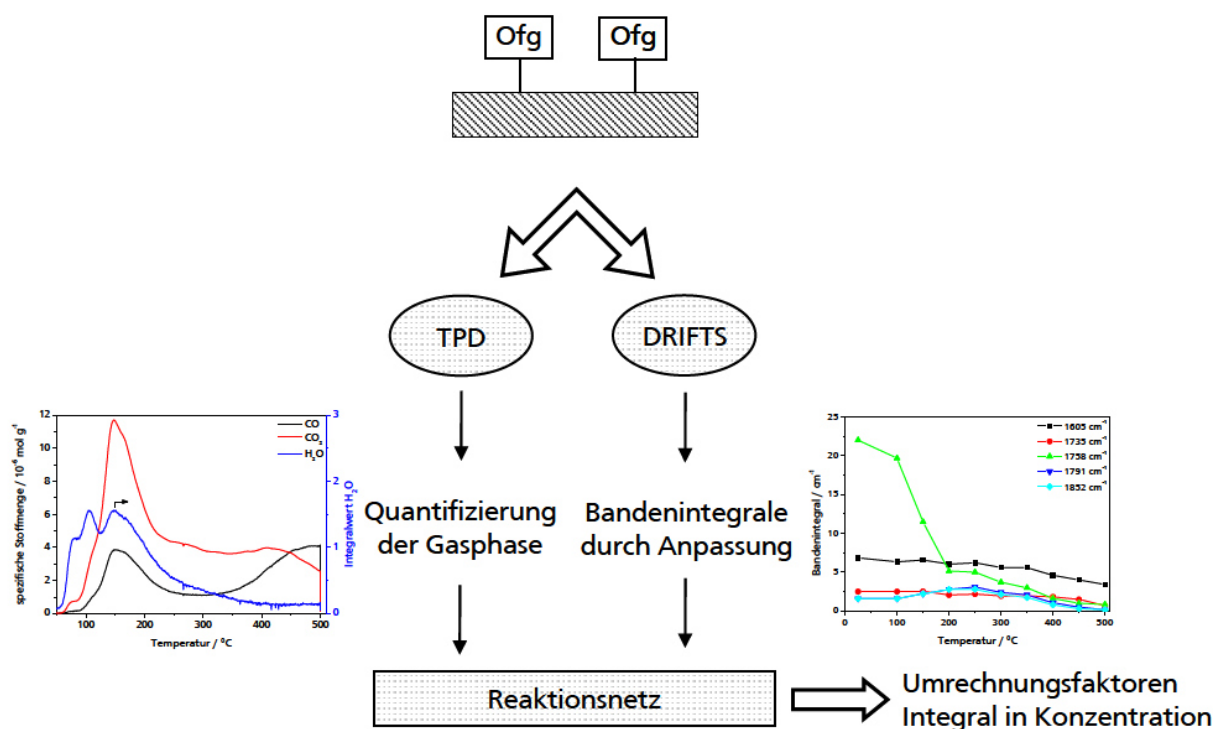


Abbildung 4-50: Übersicht über die Vorgehensweise bei der Untersuchung der Oberflächenoxigenate mit Hilfe einer Kombination aus TPD- und DRIFTS-Experimenten [Koh-10].

Zudem wurde die Übertragbarkeit dieser Methode auf die Defunktionalisierung während der HTC von Cellulose untersucht [Koh-10]. Abbildung 4-51 zeigt den kinetischen Verlauf einzelner Banden, die durch Simulation mit Gauss-Funktionen separiert werden konnten. Die

Bandenintensitäten zeigen deutliche Unterschiede in ihrer Kinetik. Der Peak bei 1574 cm^{-1} lässt eine starke Intensitätszunahme erkennen. Diese Bande kann durch Chinone oder durch C=C-Gruppen in Konjugation mit Carbonylgruppen erklärt werden. Diese Beobachtung deckt sich mit den vorherigen Feststellungen. Mit steigender Reaktionsdauer nimmt die Aromatizität des Festkörpers zu. Die Banden bei 1703 und 1732 cm^{-1} liegen im Bereich der C=O-Schwingung von Aldehyden, Ketonen, Lactonen und Carbonsäure. Sie zeigen einen fast parallelen Verlauf in ihren Bandenintegralen. Der Peak bei 1876 cm^{-1} zeigt kaum Veränderungen in seiner Bandenintensität. Die Bande wird in der Literatur den Anhydridgruppen zugeordnet. Die Bildung kann bei der anschließenden Trocknung der hergestellten Proben stattfinden.

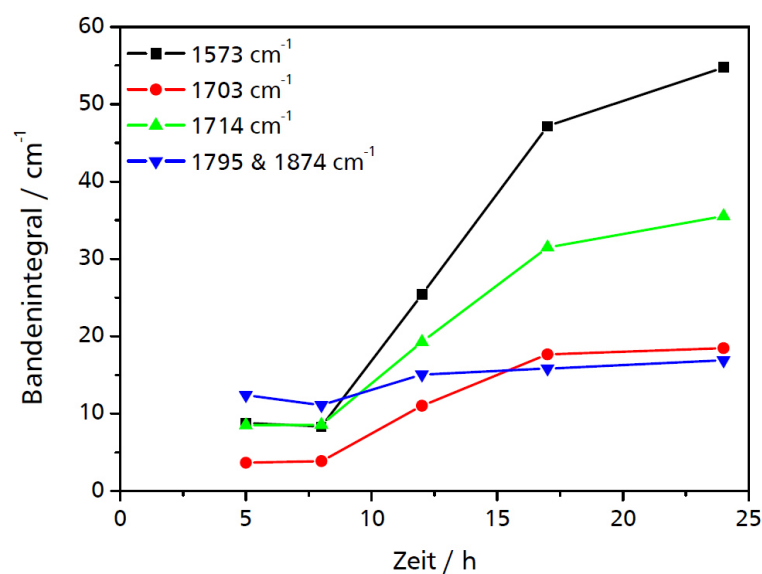


Abbildung 4-51: Kinetischer Verlauf der Bandenintegrale bei der HTC von Watte. Die einzelnen Banden wurden durch Dekonvolution separiert [Koh-10].

5. Experimentelles

In diesem Teil sollen zunächst die verwendeten Apparaturen und analytischen Untersuchungsmethoden dargestellt werden. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Durchführung der Messungen und der Auswertung erhaltener Messdaten.

5.1. Apparatives

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Modellsubstanzen entstehen neben einem Feststoff, lösliche Produkte in einer wässrigen Phase und Gase. Um möglichst viele Informationen über die einzelnen Prozessschritte zu erhalten, werden die Phasen zunächst quantitativ getrennt und separat untersucht. Abbildung 5-1 stellt die verwendeten Untersuchungsmethoden dar.

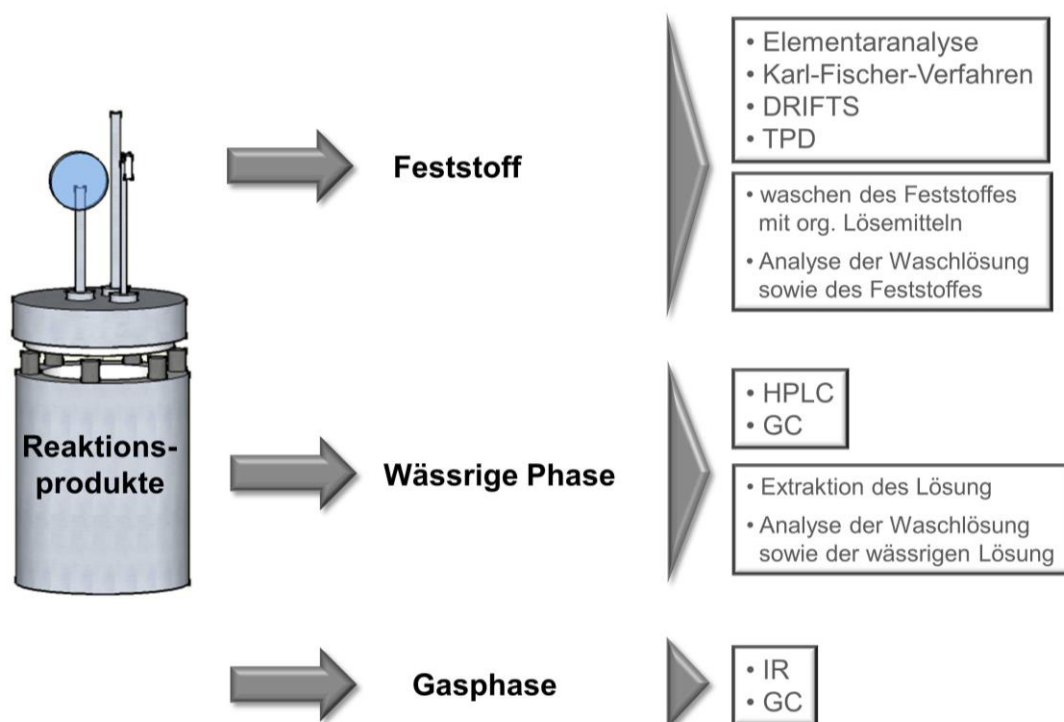


Abbildung 5-1: Übersicht über die verwendeten analytischen Untersuchungsmethoden.

Im Folgenden werden sowohl die verwendeten Reaktorsysteme wie auch die Analyseapparaturen vorgestellt.

5.1.1. Reaktorsystem

Zur Durchführung der HTC-Versuche stehen verschiedene Reaktorsysteme zur Verfügung. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Reaktorvolumen und die möglichen Temperatur- und Druckkontrollsteuerungsprogramme. Im Folgenden werden sie genauer vorgestellt.

a.) Autoklav (40 mL)

Zur Durchführung von Messungen mit Mischungen von Modellsubstanzen sowie den Messungen einzelner Modellkomponenten bei 200 °C werden Edelstahlautoklaven mit einem Reaktorvolumen von ca. 40 mL verwendet. Diese werden in einer Batchfahrweise betrieben und können bis zu einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 400 bar verwendet werden. Der Reaktor besitzt einen externen Heizmantel aus Aluminium, der durch vier Hochleistungsheizpatronen (4 x 500 W, Heinz Stegmeier GmbH) mit einem Temperaturregler (Eurotherm Regler Typ 808 bzw. Laborregler LTR 2500S der Firma Juchheim Solingen) beheizt wird, so dass sowohl eine Vorheizung des Mantels und folglich ein schnelles Aufheizen des Reaktors als auch definierte Heizraten möglich sind. Die Temperaturreglung bzw. Kontrolle erfolgt über zwei Thermoelemente (Typ K), eines am Heizmantel, das zweite in die Reaktorlösung hineinragend. Der Reaktor selbst besteht aus einem Reaktorunterteil und einem Reaktordeckel, der mit drei 1/8“ Schweißanschlüsse versehen ist. An ihnen sind ein Gaseinlass, in das Reaktionsgemisch mit Manometer sowie ein Gasauslass mit Nadelventil (Hoke®) angebracht. Dadurch kann die Suspension mit Inertgas gespült und nach der Reaktion der Druck gezielt abgelassen werden. Zur Abdichtung des Reaktordeckels und des Unterteils werden je nach Temperatur Teflon-Dichtungen (bis 230 °C) oder Graphit-Dichtungen verwendet. Durch ein Magnetstäbchen und einen Hochleistungs-Magnetrührer (Eigenanfertigung) wird eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches gewährleistet.

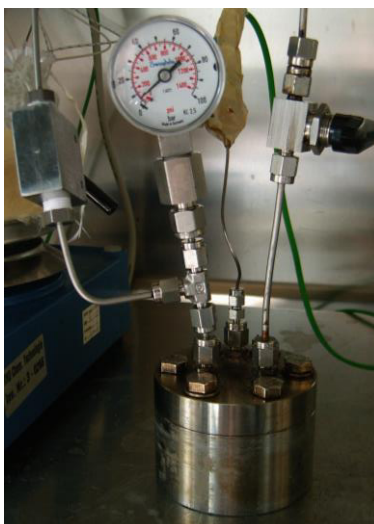


Abbildung 5-2: Beispielhafte Darstellung eines der verwendeten Autoklaven.

b.) Mini-Autoklaven

Die kinetischen Messungen sowie die Variation der Zusätze erfolgen in Mini-Autoklaven. Sie sind aus Edelstahl gefertigt und ihr Reaktorvolumen beträgt ca. 4,5 mL. Beheizt werden sie mit einem Aluminium-Heizblock, in den bis zu 12 Reaktoren eingesetzt werden können. In ihm sind drei Hochleistungsheizpatronen (3 x 500 W, Heinz Stegmeier GmbH) eingebohrt. Zur Temperaturreglung wird ein Eurotherm Regler Typ 808 verwendet. Ein Thermoelement (Typ K) ist im Heizblock sowie eines in einem der Reaktoren angebracht. An einem weiteren Reaktor ist ein Manometer zur Druckmessung angeschlossen.



Abbildung 5-3: Darstellung eines Mini-Autoklaven mit den drei verwendeten Aufsätzen, mit Manometer, Temperaturfühler und Hahn [Pfe-11].

c.) Druckreaktor (100 mL)

Um eine kontinuierliche Probenahme der Flüssigphase zu erreichen, wurde ein weiterer Reaktor entwickelt. Das aus Edelstahl gefertigte Druckgefäß besitzt ein Volumen von ca. 100 mL und ist auf 80 bar und eine Temperatur von 400 °C ausgelegt. Am Reaktordeckel sind drei 1/8“ Schweißanschlüsse angebracht, durch die Gas ein und ausgelassen (über ein Nadelventil) wird. Zur Druck- und Temperaturmessung sind ein Manometer und ein Thermoelement angeschlossen. In den Reaktor kann ein Edelstahlsiebkorb eingesetzt werden. Am Reaktorunterteil ist ein 1/8“ Schweißanschluss angebracht. Über einen 1/8“ Schweißanschluss am Unterteil ist über zwei Hähne eine Probennahme möglich.

Zur Durchmischung ist ein Magnetstäbchen im Reaktor, welches mit einem entsprechenden Rührer angetrieben wird.

5.1.2. DRIFT-Spektroskopie

Die Untersuchung der chemischen Struktur der Feststoffe erfolgt mittels eines DRIFT-Spektrometers der Firma Bruker des Typs Vertex 70 mit der Software Opus 6.0. Dabei wird der IR-Strahl in den externen Bereich des Spektrometers auf ein Praying-Mantis-Spiegelsystem (Fa. Harrick Scientific) geleitet. Dieses fokussiert den Strahl auf der Probe in der Reaktorzelle, an der das Licht diffus reflektiert wird. Ein Teil des Lichtes wird wieder gebündelt und zu einem MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) geleitet. Der Detektor zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und Auflösung aus und muss mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Zur Verminderung der durch Luft und Feuchtigkeit entstehenden Banden werden sowohl der Reaktor- als auch der Spektrometerraum mit kaltvergasem Stickstoff gespült.

Die Reaktormesszelle besteht aus zwei Teilen. In dem unteren Teil sind zwei Heizpatronen (2 x 125 W) (Fa. HS Heizelemente) mit integriertem Thermoelement in einem Probenstempel angebracht. Auf ihm kann die Probe in einem Probenteller platziert werden. Durch einen Drehmotor unterhalb des Spektrometers kann die Referenz bzw. die Probe auf dem Probenteller in den Strahl gebracht werden. Die Temperaturreglung erfolgt mittels eines PID-Reglers (PS 40 Fa. Phillips). Zudem sind am Reaktorboden drei Leitungen zur Gaszu- und abfuhr angebracht. Dabei tritt das Gas seitlich des Probentellers in die Reaktorzelle ein, durchströmt das Pulver von oben nach unten und wird unterhalb der Probe abgeführt. Die Reaktorhaube besitzt zwei Öffnungen, die mit CaF-Fenstern und einer Teflon-Dichtung abgedichtet werden. Durch die Fenster kann der IR-Strahl in die Zellen ein- und austreten. In

einer weiteren Öffnung ist ein Anschluss zum Einführen eines Thermoelementes in die Reaktorzelle zur Temperatur-Kalibrierung angebracht. Um das Spiegelsystem bei Messungen unter Reaktionsbedingungen vor zu hohen Temperaturen zu schützen, kann die Reaktorhaube mit einem Thermostaten auf 80 °C gekühlt werden. Der Reaktorunterteil und die Haube werden mittels eines Viton-O-Ringes abgedichtet. Der Probenteller besteht aus zwei Vertiefungen in die Probe und Referenz gefüllt werden können.

5.1.3. Elementaranalyse

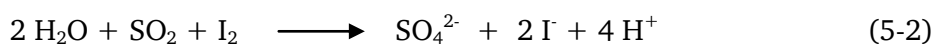
Die Messung der Elementarzusammensetzung erfolgt mit einem VarioEL III CHN-Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH. Dazu werden ca. 2,5 mg Probensubstanz auf einer Mikrowaage (Genauigkeit: 10^{-6} g) in eine Zinnkapsel eingewogen und verschlossen. Anschließend erfolgt die Verbrennung der Proben einzeln bei 1000 bis 1600 °C unter reinem Sauerstoff. Die Verbrennungsgase werden danach mittels eines Helium-Stroms über Silberwolle geleitet. Dabei wird der überschüssige Sauerstoff gebunden und die entstandenen Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Die Analyse der Gase erfolgt mit einem Gaschromatographen mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Da der Sauerstoffgehalt nicht mit dieser Apparatur bestimmt werden konnte, wurde er aus der Differenz zu 100 % bestimmt.

Aus der Ausbeute an Feststoff und dem Kohlenstoffanteil wird die Kohlenstoffeffizienz C_{eff} bestimmt:

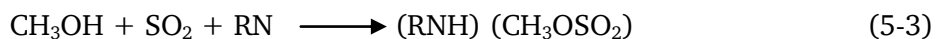
$$C_{\text{eff}} = \frac{[(\text{Ausbeute an Feststoff}) * (\text{C - Anteil (Produkt)})]}{[(\text{Menge an eingesetz en Feststoff}) * (\text{C - Anteil (Edukt)})]} \quad (5-1)$$

5.1.4. Karl-Fischer-Verfahren

Zur Wasserbestimmung wird das Karl-Fischer-Verfahren durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein potentiometrisches Verfahren, bei dem eine wassersensible Reaktion als Indikator dient. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass die Reaktion (5-2) zwischen Schwefeldioxid und Iod nur in Anwesenheit von Wasser ablaufen kann.



Zur Stabilisation von SO₂ dient ein Alkohol, hier Methanol, mit dem ein saurer Ester gebildet wird. Zur Neutralisation dient eine Base RN, hier Imidazol.



Bei der Titration wird der Ester durch Iod in Anwesenheit von Wasser reduziert.



Sobald das Wasser verbraucht ist, kann Iod nicht mehr reduziert werden. Es kommt zu einem Potentialsprung, der gemessen wird und den Endpunkt der Titration festlegt.

Die Titration wird mit Hilfe eines Karl-Fischer-Automaten 663 der Firma Metrohm durchgeführt. Bei der nach dem voltametrischen Prinzip messenden Apparatur wird ein Polarisationsstrom von ca. 50 µA angelegt und die Spannung in Abhängigkeit des Verbrauchs an Maßlösung gemessen. Die Spannungsmessung erfolgt mit einer Doppelplatin-Elektrode (EA 235), während zur Dosierung eine Multi-Bürette E485 und ein Multi-Dosimat 645 der Firma Metrohm genutzt wird.



Abbildung 5-4: Abbildung der verwendeten Karl-Fischer-Automaten zur Feuchtigkeitsanalyse.

5.1.5. HPLC-Systeme

Die quali- und quantitative Analyse der wässrigen Phase erfolgt mittels High Pressure Liquid Chromatographie. Zur Untersuchung kleiner organischer Fragmente mit funktioneller Sauerstoffgruppe wurde ein HPLC-System der Firma Varian mit der Software Galaxie® (Version 1.9.302.530) verwendet. Mittels einer HPLC-Pumpe (Varian ProStar 215) wird $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure mit einem Fluss von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ durch die Anlage gepumpt. Die Dosierung der Proben mit einem Injektionsvolumen von $20 \text{ }\mu\text{L}$ erfolgt mit einem Autosampler der Marke Spark Basic Marathon. Als Trennsäule dient eine Interaction ION 300/ H^+ , die auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert ist. Zur Detektion wird ein RI-Detektor der Marke Varian RI Pro Star 350 bei einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet.

5.1.6. Mikro-Destille

Zur Aufkonzentration der wässrigen Lösung wird eine Mikro-Destille (Eigenanfertigung von Herrn Dipl.-Ing. Walter David) benutzt. Sie besteht aus einem Heizblock, der durch eine Glasfasserschicht von dem Kühlbereich bestehend aus einem Ventilator abgegrenzt ist. In den Heizblock kann ein speziell angefertiges Reagenzglas hineingestellt werden. Dieses besitzt einen zweiten Boden, der durch ein Röhrchen ($d=4 \text{ mm}$) mit dem Reagenzglasboden verbunden ist. Auf dem unteren Boden wird die zu destillierende Flüssigkeit gegeben, welche durch den Heizblock gezielt bis zu ihrer Verdampfung erhitzt wird. Der Dampf gelangt durch das Röhrchen in den oberen Teil des Reagenzglases und akkumuliert sich auf dem oberen Boden. Dort können dann Proben zur Analyse entnommen werden.

5.1.1. IR-Gas-Analyse

Die Analyse der Gasphase findet mit Hilfe eines Alpha-FT-IR-Spektrometers der Marke Bruker Optics statt. Zur Aufnahme der Spektren wird die Software Opus 6.5 (Bruker) benutzt. Das Gas wird in ein eigens angefertigte Gasmesszelle aus Edelstahl V2A mit einem Durchmesser $d= 1,7 \text{ cm}$ und einer Länge $L= 7 \text{ cm}$ durchgeführt. Diese ist durch zwei ZnSe-Fenster mit Teflon-Dichtungen verschlossen.

5.1.2. Temperatur programmierte Desorptionsmessungen

Die temperaturprogrammierten Desorptionsmessungen wurden in einer TG/DTA Versuchsanordnung mit einer Thermowaage (STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch) in Kombination mit einem Massenspektrometer (OmniStarTM der Firma Pfeiffer Vacuum) durchgeführt. Dabei war eine gleichzeitige TG/DTA-Messungen und Analyse der Gasphasenzusammensetzung möglich. Über eine separate Gasversorgung mit dem Steuerprogramm LabView können verschiedene Reaktions- sowie Inertgasen zugeleitet werden. Die Steuerung der Thermowaage und des Massenspektrometers erfolgt über die Software Proteus bzw. Quadstar.

Zur Durchführung der Versuche wird eine definierte Menge an Probenmaterial in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Dieser wird auf eine Halterung gesteckt, welche ein Thermoelement beinhaltet. Zur Referenz wird auf eine zweite identische Halterung ein leerer Tiegel angebracht. Anschließend wird Inertgas in die Probenkammer geleitet. Neben der Spülung der Probenkammer wird die Elektronik der Messeinheit gespült, um das Eindringen von Fremdgasen zu verhindern. Zudem wird dieser durch eine Kühlregelung auf 30 °C gehalten. Sowohl der Gasein- und -auslass sowie Teile der Thermowaage lassen sich durch Heizbänder bzw. eine Kragenheizung auf 150 °C temperieren. So wird das Auskondensieren von Komponenten in der Apparatur verhindert.

5.2. Präparatives

Im folgenden Abschnitt wird die Durchführung der Versuche wie auch der einzelnen Messmethoden und ihre Auswertung vorgestellt.

5.2.1. Reaktionsdurchführung

Zur Durchführung der Versuche wird 10 % (g g^{-1}) (Mini-Autoklaven: 300 mg; Autoklav (40 mL): 3,00 g) des Feststoffes (Cellulose, Cellobiose, Glucose, Fructose, Lignin, Casein, Rapsöl und Gemische aus diesen Komponenten) in den Reaktor eingewogen. Anschließend wird dieser mit dest. Wasser bzw. mit der entsprechenden Säure/Base-Lösung (Mini-Autoklaven: 3,00 g; Autoklav (40 mL): 30,00 g) gefüllt und der verschlossen. Um einen möglichen Luft- bzw. Sauerstoffeinfluss zu eliminieren wird die Suspension für eine Zeitspanne von 3-4 min für die Mini-Autoklaven und 20 min für alle anderen mit Helium durchströmt. Anschließend werden die Reaktoren in die schon vorgeheizten Heizmäntel bzw. den Heizblock gesetzt. Während bei den Systemen mit einem Volumen über 40 mL, die Reaktionszeit erst ab Erreichung der Zieltemperatur gerechnet wird (nicht lineare Heizrate ca. 15 min bis 200 °C), erfolgt die Aufheizung bei den Mini-Autoklaven sehr schnell (Aufheizung auf 200 °C in ca. 5 min), so dass die Reaktionszeit ab dem Platzieren des Reaktors in den Heizblock gerechnet wird.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Reaktor aus dem Heizmantel genommen und in einem Wasserbad abgekühlt. Nach dem Erreichen von ca. 25 °C wird dieser über das Nadelventil geöffnet und entgast. Die Gasmenge wird mit einem Messzylinder aufgefangen und bestimmt. Anschließend kann die Gasphase mit einer Spritze entnommen und qualitativ in der Gasmessezelle (IR-Spektroskopie) analysiert werden.

Der Reaktor wird geöffnet, eine Flüssigphasenprobe entnommen und die Suspension unter Vakuum mit einem Büchner-Trichter (Filterpapier: quantitativ, Fisherbrand) filtriert. Anschließend können Flüssig- und Feststoffphase getrennt analysiert werden.

Im Folgenden ist eine Übersicht über die durchgeführten Versuche nach Modellkomponenten dargestellt:

a.) Modellkomponente (rein)

Cellulose:

- Kinetische Messungen bei 180, 200, 220 °C, 238 °C unter Verwendung der Zusätze ohne, mit Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
- Messungen bei 130, 150, 170, 180, 200, 220 und 230 °C ohne Zusatz und einer Reaktionszeit von 20 h

Cellobiose:

- Kinetische Messungen bei 180, 200, 220 °C unter Verwendung der Zusätze ohne, mit Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
- Messungen bei 130, 150, 180, 200, 220 und 230 °C ohne Zusatz und einer Reaktionszeit von 20 h

Glucose:

- Kinetische Messungen bei 180, 200, 220 °C unter Verwendung der Zusätze ohne, mit Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
- Messungen bei 130, 150, 170, 180, 200, 220 und 230 °C ohne Zusatz und einer Reaktionszeit von 20 h

Fructose:

- Kinetische Messungen bei 180, 200, 220 °C unter Verwendung der Zusätze ohne, mit Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
- Messungen bei 130, 150, 180, 200, 220 und 230 °C ohne Zusatz und einer Reaktionszeit von 20 h

Lignin:

- Kinetische Messungen bei 180, 200, 220 °C unter Verwendung der Zusätze ohne, mit Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)

-
- Messungen bei 130, 150, 180, 200, 220 und 230 °C ohne Zusatz und einer Reaktionszeit von 20 h

b.) Mischungen von Modellkomponenten:

Lignin-Glucose-Mischungen:

- Kinetische Messung bei 200 °C
- Temperaturvariation (130, 150, 180, 200, 220 und 230 °C) bei einer Reaktionszeit von 20 h ohne Zusätze und einen Massenverhältnis von 1:1
- Variation des Massenverhältnisses (10, 25, 50, 75, 90 % (g g⁻¹)) bei 200 °C und einer Reaktionszeit von 20 h
- Variation der Zusätze (ohne, Essigsäure (0,1 mol L⁻¹), Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)) bei 200 °C nach einer Reaktionszeit von 20 h

Lignin-Cellulose-Mischungen:

- Kinetische Messung bei 200 °C
- Temperaturvariation (130, 150, 180, 200, 220 und 230 °C) bei einer Reaktionszeit von 20 h ohne Zusätze und einen Massenverhältnis von 1:1
- Variation des Massenverhältnisses (10, 25, 50, 75, 90 % (g g⁻¹)) bei 200 °C und einer Reaktionszeit von 20 h
- Variation der Zusätze (ohne, Essigsäure (0,1 mol L⁻¹), Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)) bei 200 °C nach einer Reaktionszeit von 20 h

Casein-Glucose-Mischungen (Pfe-11):

- Kinetische Messung bei 200 °C
- Temperaturvariation (130, 150, 180, 200, 220 und 230 °C) bei einer Reaktionszeit von 20 h ohne Zusätze und einen Massenverhältnis von 1:1
- Variation des Massenverhältnisses (10, 25, 50, 75, 90 % (g g⁻¹)) bei 200 °C und einer Reaktionszeit von 20 h

- Variation der Zusätze (ohne, Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)) bei 200°C nach einer Reaktionszeit von 20 h

Casein-Cellulose-Mischungen:

- Kinetische Messung bei 200°C
- Temperaturvariation ($130, 150, 180, 200, 220$ und 230°C) bei einer Reaktionszeit von 20 h ohne Zusätze und einen Massenverhältnis von 1:1
- Variation des Massenverhältnisses ($10, 25, 50, 75, 90\%$ (g g^{-1})) bei 200°C und einer Reaktionszeit von 20 h
- Variation der Zusätze (ohne, Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)) bei 200°C nach einer Reaktionszeit von 20 h

5.2.2. Verwendete Chemikalien

Tabelle 5-1 zeigt eine Übersicht über die als Modellkomponente eingesetzten Chemikalien.

Tabelle 5-1: Reinheit und Spezifikation der für die HTC verwendeten Modellkomponenten.

Chemikalie	CAS	Hersteller	Reinheit
Baumwollflocken	210-115-2	Faserverbundwerkstoffe R&G GmbH	100 %
Casein, pure	9000-71-9	Acros Organics	100 %
D(+)-Glucose	492-62-6	Acros Organics	99+ %
Fructose	57-48-7	Acros Organics	99 %
Cellobiose	528-50-7	Carl Roth GmbH	$\geq 98\%$
Lignin	Protobind 1000	Asian Lignin Manufacturing	-

Als Zusätze werden zudem Essigsäure und Natriumcarbonat verwendet.

Tabelle 5-2: Reinheit und Spezifikation der für die HTC verwendeten Zusätze.

Chemikalie	CAS	Hersteller	Reinheit
Essigsäure	64-19-7	Carl Roth GmbH	100 %
Natriumcarbonat	497-19-8	Fluka	99.8 %

Für das Durchspülen der Reaktoren wird Helium 5.0 (Reinheit 99,999 %) der Firma Westfalen benutzt.

5.2.3. DRIFTS-Messungen

Zur Aufnahme von DRIFT-Spektren wird in die Vertiefungen des Probentellers jeweils ein Glasfaserfilter gelegt um das Eindringen von Pulver in die Gasleitungen zu verhindern. Darauf wird die Probe bzw. die Referenz (in der Regel das Edukt bzw. Kaliumbromid) gefüllt und mit einem Spatel glatt gestrichen. Durch Verwendung einer Auto-Alignment-Funktion des Spektrometers wird der Fokus des IR-Strahls optimiert. Die Aufnahme der Spektren erfolgt in einem Wellenlängenbereich von 5000 bis 550 cm⁻¹. Um nur die Veränderungen der Probe zum Ausgangsstoff zu sehen bzw. störende Effekte wie Intensitätsunterschiede zu eliminieren wird ein Hintergrundspektrum aufgenommen, d.h. es wird auf Basis einer Referenz ein Spektrum aufgenommen und durch Division korrigiert. Um nur die apparativen Effekte zu beseitigen wird Kaliumbromid als Referenz verwendet, welches in diesem Bereich eine hohe IR-Durchlässigkeit besitzt.

Das Absorptionsspektrum wird durch Logarithmieren des Proben-Spektrums und Subtraktion des Referenz-Spektrums erhalten.

$$-[\text{Lg(Probe)} - \text{Lg(Referenz)}] = -\text{Lg} \left[\frac{(\text{Probe})}{(\text{Referenz})} \right] = -\text{Lg(R)} \quad (5-5)$$

Die Ordinate wird mit „-Lg R“ beschriftet, wobei R die Reflektivität ist. Bei identischer Substanz für Referenz und Probe ergibt sich eine Nulllinie. Werden zwei Adsorptionsspektren voneinander subtrahiert wird ein Differenzspektrum erhalten, welches nur die Differenzbanden zeigt.

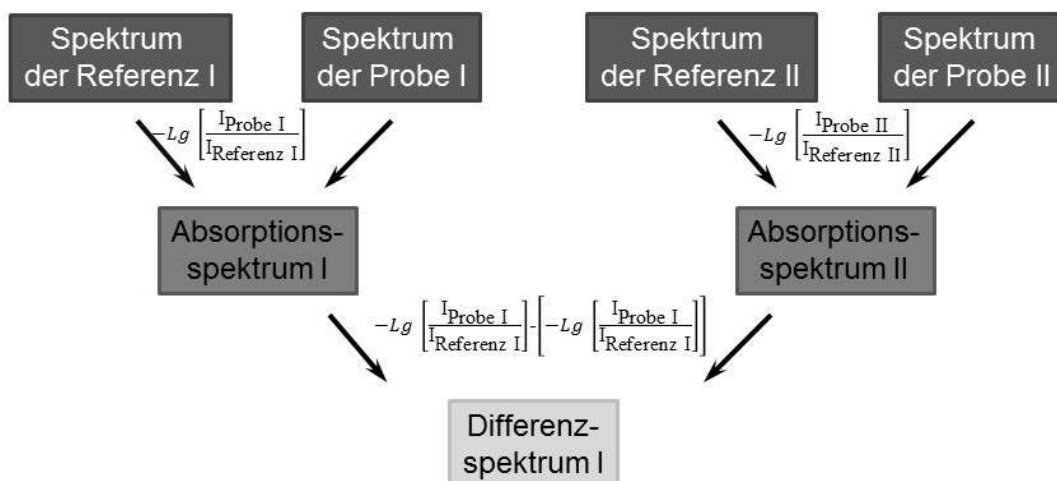


Abbildung 5-5: Schematische Darstellung der Beziehungen der Spektrenarten untereinander.

Bei der Spektrenaufnahme werden sowohl bei den Hintergrund- als auch bei den Probenspektren 500 Spektren akkumuliert. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} .

5.2.4. Banden-Simulation

Um eine bessere Übersicht über die Lage und die Entwicklungen der Banden aus den DRIFT-Spektren und folglich einzelner chemischer Gruppen zu erhalten wird eine Dekonvolution durchgeführt. Dabei wird durch eine Summation von Gauß-Funktionen das Spektrum möglichst gut abgebildet. Mathematisch wird dabei eine „least-square“ Methode verwendet. Mit Hilfe des Programms Matlab® wird ein Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Lösung genutzt.

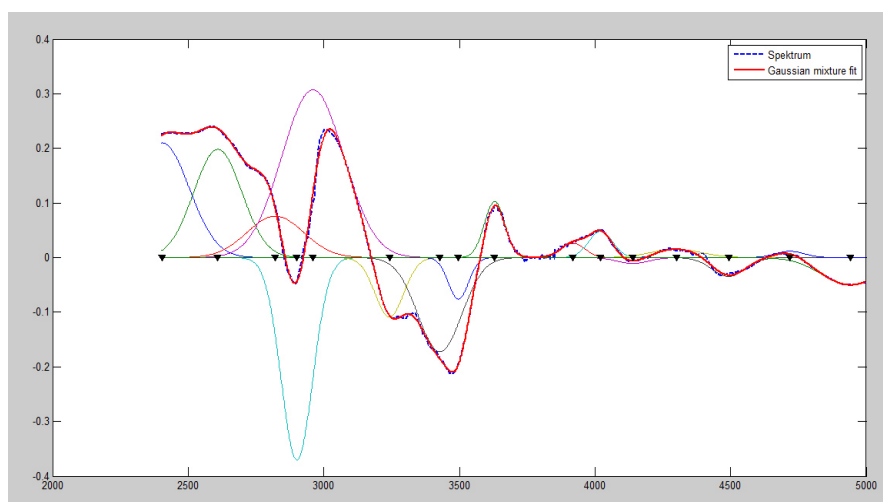


Abbildung 5-6: Graphische Darstellung der in Matlab® durchgeführten Simulation der Banden mittels einer Summation aus Gaußfunktionen.

Die Anzahl der verwendeten Gaußfunktionen wird auf Basis der kleinsten Fehlerquadratsumme ausgewählt und die Lage der Banden frei vom Programm wählbar belassen.

5.2.5. Karl-Fischer-Verfahren

Zur Bestimmung des Wassergehalts werden ca. 20 mL Methanol (HPLC rein) in das Titriergefäß vorgelegt. Trotz der hohen Reinheit werden mögliche Wassergehalte mit der Titrierlösung Hydranal Composite 5 (Fluka) entfernt. Anschließend wird eine Kalibrierung der Titrierlösung durchgeführt. Dazu wird ein Hydranal Standard 5.00 (Fluka) verwendet, welches eine bestimmte Menge an Wasser (5,89-5,92 mg g⁻¹) enthält. Zur Messung der Probe werden 50-80 mg eingewogen und in dem vortitriertem Methanol suspendiert. Anschließend wird solange Hydranal Composite 5 zugegeben bis der Potentialsprung zu sehen ist und für 60 s Bestand hat. Die Analyse wird zur Genauigkeit zweimal wiederholt.

5.2.6. HPLC-Messung

Um das Säulenmaterial zu schützen ist eine Vorbehandlung sinnvoll. Zudem muss zur Identifizierung und Quantifizierung der Gase eine Kalibrierung durchgeführt werden. Die Vorgehensweise ist im Folgenden einzeln beschrieben.

Die verwendete Ionentauschersäule weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber des pH-Wertes und Ionen auf. Deshalb werden ca. 2 mL der gefilterten, wässrigen Reaktorlösung mit ca. 250 mg Ionentauscher (Amberlith® IR120 Hydrogen Form (CAS: 39389-20-3) der Firma Fluka) versetzt und für 20 min geschüttelt. Anschließend wird die Probe auf eventuelle Niederschläge geprüft und gegebenenfalls erneut filtriert. Zur Kalibrierung wird die Reinsubstanz in Konzentrationen von 0,5, 1 und 2 g g⁻¹ angesetzt und jeweils dreimal gemessen. Die Auswertung der Bandenintensität erfolgt mit der Software Galaxie® 1.9.302.530.

5.2.7. IR-Gas-Analyse

Um die Atmosphäregase von den Reaktionsgasen zu trennen wird die Gasmesszelle zunächst für 15 min mit Stickstoff (kaltvergas) durchgespült. Anschließend wird ein Hintergrundspektrum mit einer Messdauer von 3 min aufgenommen. Danach erfolgt die

Einleitung des Reaktionsgases, welches vorher in einer Spitze aufgefangen wurde. Die Aufnahme des Spektrums wird ebenfalls mit einer Messdauer von 3 min durchgeführt. Die Messung der Spektren erfolgt über einen Wellenzahlbereich von 4000 bis 375 cm^{-1} .

6. Ergebnisse der hydrothermalen Umsetzung von Kohlenhydraten

Die Untersuchungen zur hydrothermalen Umsetzung von Kohlenhydraten werden an der Modellkomponente Cellulose und ihren Abbauprodukten durchgeführt. Dabei wird neben der Flüssig- und Gasphase nicht nur die elementare Zusammensetzung sondern auch die chemische Struktur des Feststoffes genauer untersucht. Diese Analyse wird mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie in Kombination mit TPD-Messungen durchgeführt. Abbildung 6-1 gibt einen Überblick über die benutzten Analysemethoden.

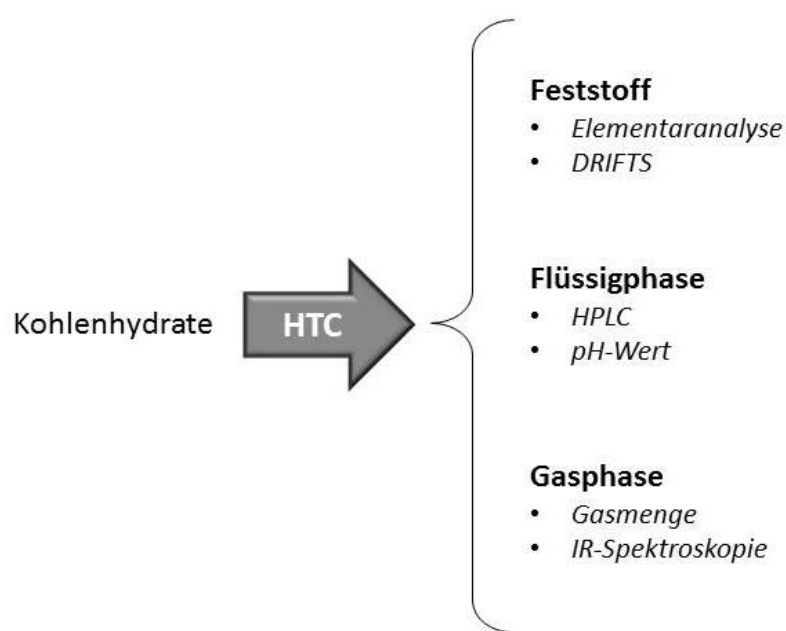


Abbildung 6-1: Übersicht über die benutzten Methoden zur Analyse des Produktspektrums.

Durch die Untersuchungen zum Mechanismus wurden die auch in der Literatur bekannten Abbauprodukte Cellobiose, Glucose und Fructose identifiziert. Um genauere Erkenntnisse über den Mechanismus zu gewinnen, wurden diese Komponenten ebenfalls als Edukt in der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) eingesetzt.

Bei der HTC von Kohlenhydraten wird ein breites Produktspektrum erhalten. Um eine bessere Übersicht über das komplexe Reaktionsschema zu ermöglichen und zum Verständnis beizutragen, wird das durch diese Arbeit erzielte Reaktionsschema bereits jetzt vorgestellt, mit dessen Hilfe die gewonnenen Ergebnisse einfach diskutiert werden können (siehe Abbildung 6-2).

Die weiteren Produkte lassen sich in verschiedene Gruppen aufteilen:

- Aldehyd wie HMF (5-Hydroxymethylfurfural), Furfural, Glykol- und Glycerinaldehyd
- Instabile Säuren wie Glykol- und Ameisensäure
- Stabile Säure wie Propion- und Essigsäure.

Bei den Säuren ist eine Unterscheidung notwendig, da Säuren wie Ameisen- und Glykolsäure zersetzt werden, während Propion- und Essigsäure unter den hier untersuchten Reaktionsbedingungen nicht weiter umgesetzt werden. Abbildung 6-2 zeigt ein vereinfachtes Reaktionsschema mit den unterschiedlichen Phasen. In Abbildung 6-125 (Seite- 184 -) kann dieses mit Strukturformeln, zum Vergleich und zur Orientierung während der Präsentation der Ergebnisse dienen.

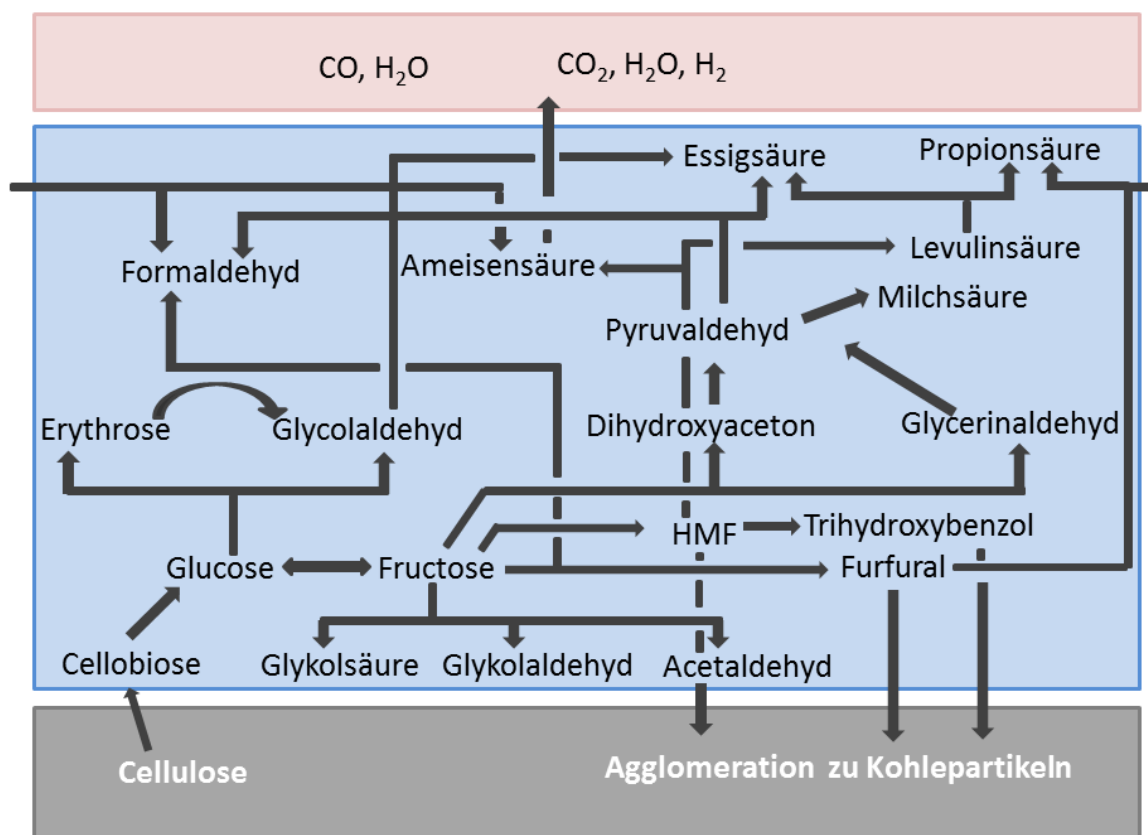


Abbildung 6-2: Vereinfachtes Reaktionsschema der bei der HTC von Kohlenhydraten mit einer Übersicht über die verschiedenen Phasen.

Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse der Kombination aus TPD- und DRIFTS-Experimenten dargestellt werden. Anschließend werden die Resultate zu jeder Modellkomponente einzeln vorgestellt und diskutiert. Die gewonnen Erkenntnisse lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Kinetik der HTC von Kohlenhydraten zu, die abschließend vorgestellt werden.

6.1. Identifizierung und Quantifizierung der IR-Banden

Bei der HTC wird im Reaktionsverlauf eine Veränderung der Bandenstruktur beobachtet. Um bessere Erkenntnisse über die ablaufende Chemie und deren Kinetik zu erhalten, ist eine Identifizierung und Quantifizierung einzelner Banden notwendig. Dazu wurden TPD-Experimente in Verbindung mit *ex-situ* DRIFTS-Messungen mit Reaktorproben durchgeführt. Abbildung 6-3 zeigt wie sich die chemische Struktur einer Probe durch den Einfluss von Temperatur verändert.

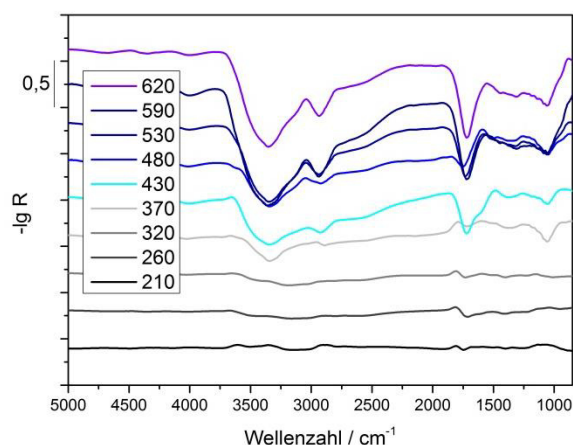


Abbildung 6-3: *Ex-situ* Differenz-Spektren der Reaktorproben (200 °C, 65 h, ohne Zusätze) nach TPD-Experimenten bei verschiedenen Temperaturen mit der Reaktorprobe als Referenz.

Mit zunehmender Temperatur wird sowohl im Bereich um 1700 cm^{-1} als auch zwischen 2800 und 3800 cm^{-1} ein Rückgang der Bandenintensität beobachtet. Durch die Simulation der Spektren mit einer Superposition von Gauss-Funktionen können die einzelnen Banden und ihre Entwicklung identifiziert werden. In Abbildung 6-4 sind die Bandenintegrale im oberen Wellenzahlbereich dargestellt.

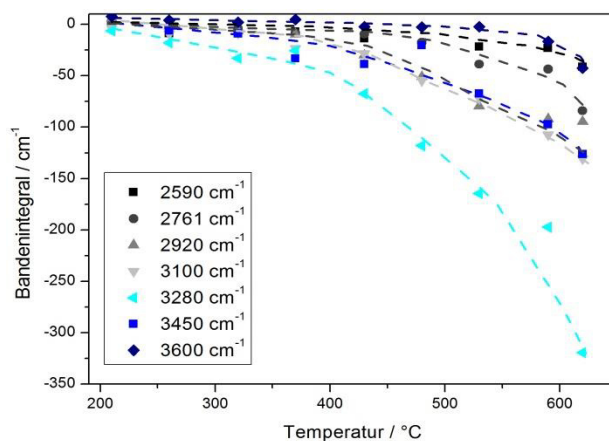


Abbildung 6-4: Vergleich der Bandenintergrale bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen im oberen Wellenzahlbereich.

In TG-Messungen wird der Massenverlust beim Aufheizen bestimmt. Darüber hinaus werden Aussagen über die Art des Prozesses, mögliche Exothermie etc. getroffen. Abbildung 6-5 zeigt beispielhaft das DTA-Signal und den Massenverlust für eine Reaktorprobe. Der größte Teil der Masse (ca. 50 % (g g^{-1})) geht bis zu einer Temperatur von 100 °C verloren. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Wasser, welches an der Oberfläche der Kohle physisorbiert ist. Zwischen 100 und 300 °C verliert die Probe ca. 5 % (g g^{-1}), anschließend bis 500 °C weitere 12 % (g g^{-1}).

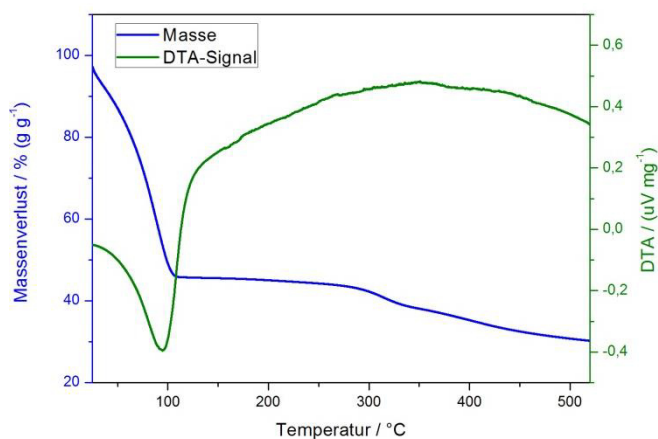


Abbildung 6-5: TG-Experiment einer Reaktorprobe (bei 200 °C, 65h, ohne Zusätze) bis zu einer Temperatur von 520 °C mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} .

Die während der Temperaturerhöhung entstehenden Gase sind in Abbildung 6-6 dargestellt. Zunächst wird Wasser freigesetzt. Bei dieser Desorption wird physisorbiertes Wasser abgegeben. Auch kann es zur Bildung von Anhydriden kommen, so dass Wasser freigesetzt wird. Ab ca. 150 °C wird in der Literatur der Zerfall von Carbonsäuren zu CO_2 beschrieben [Koh-10]. Die Bildung von CO_2 ist hier nur gering bzw. findet über einen größeren

Temperaturbereich statt. Ab einer Temperatur von ca. 250 °C werden sowohl CO₂ als auch CO in höheren Konzentrationen detektiert. Dies ist zum einen auf die Spaltung von Anhydridgruppen zurückzuführen. Des Weiteren wird CO durch den Zerfall von Carbonylgruppen gebildet. Im Allgemeinen wird in der Literatur erst von einem Zerfall dieser Gruppen ab 400 °C ausgegangen, allerdings ist auch die Zersetzung von α -substituierten Ketonen und Aldehyden ab 240 °C ein Diskussionspunkt [Mor-97]. Auffällig ist, dass höhere Konzentrationen an CO als CO₂ freigesetzt werden, was auf eine höhere Konzentration an Carbonylgruppen im Feststoff schließen lässt.

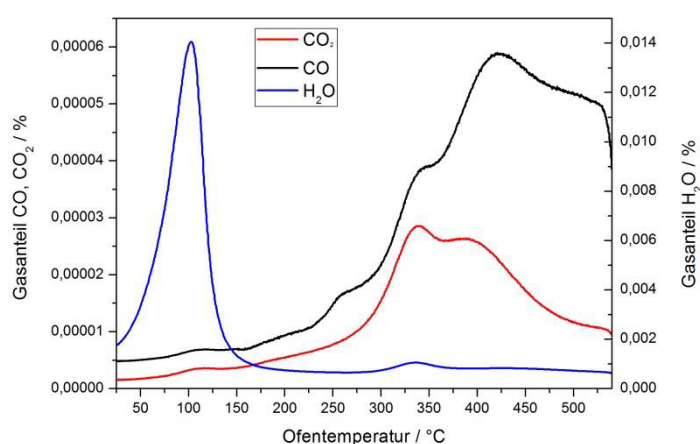


Abbildung 6-6: Abbildung der Gasphase bei der TPD eines HTC Produktes (Cellulose) bei Spülung des Probenraums mit 100 mL min⁻¹ Stickstoff.

Es wurden neun TPDs mit unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die freigesetzten spezifischen Gesamtstoffmengen an CO und CO₂ in Abhängigkeit von der Endtemperatur sind in Abbildung 6-7 aufgetragen. Durch die Steigung der Kurven kann die CO und CO₂-Desorption in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Im unteren Bereich bis zu einer Ofentemperatur von ca. 430 °C steigt die Menge von CO nahezu linear an. Hier ist die Bildung auf die Zersetzung von Anhydriden und α -substituierten Aldehyden und Ketonen zurückzuführen. Bei Erhöhung der Temperatur zeigt sich ein anderer Verlauf. In diesem Bereich kommt der Zerfall von Carbonylgruppen hinzu. Bei Temperaturen über 500 °C wird zudem durch die Zersetzung von Ethern und Phenolen CO freigesetzt.

Der Kurvenverlauf von CO₂ kann auch in zwei Teile eingeteilt werden. Im unteren Bereich (unterhalb 430 °C) ist jedoch im Gegensatz zur CO-Desorption kein linearer sondern ein stärkerer Anstieg zu beobachten. Hier werden neben Anhydriden auch Carbonsäuren zersetzt. Ab 400 °C wird CO₂ auch durch den Zerfall von Lactongruppen gebildet.

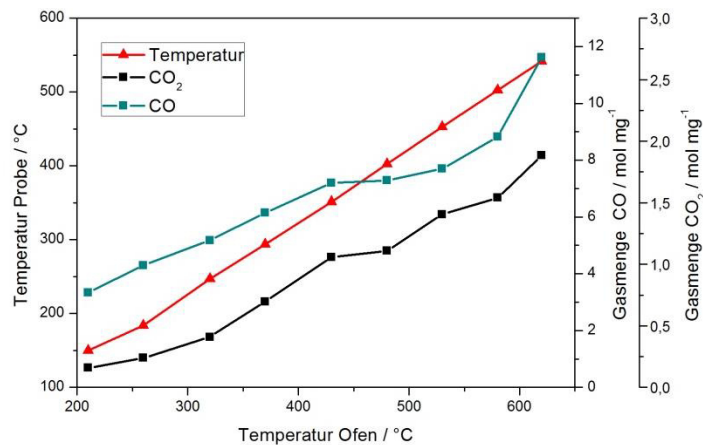


Abbildung 6-7: Gesamtmenge der bei der TPD einer Reaktorprobe freigesetzten Gase CO und CO₂.

Zur Quantifizierung der Oberflächengruppen muss für die identifizierten Gruppen ein Bildungs- bzw. ein Zersetzungsmechanismus [Koh-10] aufgestellt werden, um eine Korrelation zwischen entstandenem Gas und Reaktion zu erhalten. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Konzentration der spezifischen Oberflächengruppen A proportional zum Bandenintegralwert I ist:

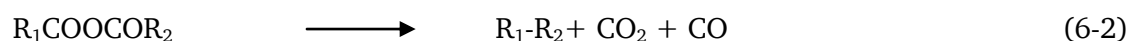
Bandenintegral I (Stoffgruppe A) \sim Konzentration der Oberflächengruppe n (Stoffgruppe A)

Die Proportionalitätskonstante wird mit F_A bezeichnet. Bei der TPD findet ein partieller oder vollständiger Zerfall der Oberflächengruppen statt, was eine Abnahme des Bandenintegrals I zur Folge hat. Die Abnahme des Bandenintegrals ist folglich proportional zum Rückgang der Konzentration n dieser Gruppe A im Festkörper:

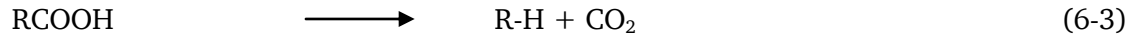
$$F_A \cdot (I_{A, RT} - I_{A, T}) = n_{A, RT} - n_{A, T}$$

Im Folgenden sind die Reaktionen aufgezeigt, die zur Bildung von Gaskomponenten führen:

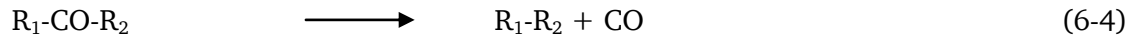
Bildung eines Anhydrids (ab 150 °C)/ Zersetzung des Anhydrids:



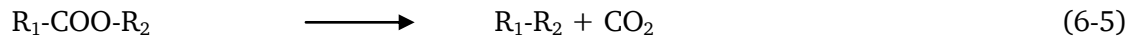
Zerfall einer Carbonsäure/ Decarboxylierung (ab 100 °C)



Abspaltung einer Carbonylgruppe/ Decarbonylierung (α -substituierte ab 240 °C; ab 400 °C alle)



Zerfall von Lactongruppen (ab 400 °C)



Für jede Konzentration einer Oberflächengruppe kann auf Basis der aufgestellten Zerfallsreaktionen eine Gleichung aufgestellt werden:

Carbonsäure-Konzentration (Bildung von Anhydrid, Zersetzung zu CO₂)

$$n_{\text{Carbonsäure}, RT} - n_{\text{Carbonsäure}, T} = \left(n_{\text{Carbonsäure}, RT}^{\text{Zerfall}} - n_{\text{Carbonsäure}, T}^{\text{Zerfall}} \right) - 2 \cdot \left(n_{\text{Anhydrid}, RT}^{\text{Bildung}} - n_{\text{Anhydrid}, T}^{\text{Bildung}} \right) \quad (6-6)$$

Anhydrid-Konzentration (Bildung durch Carbonsäure, Zersetzung zu CO₂ und CO)

$$n_{\text{Anhydrid}, RT} - n_{\text{Anhydrid}, T} = \left(n_{\text{Anhydrid}, RT}^{\text{Bildung}} - n_{\text{Anhydrid}, T}^{\text{Bildung}} \right) + \left(n_{\text{Anhydrid}, RT}^{\text{Zerfall}} - n_{\text{Anhydrid}, T}^{\text{Zerfall}} \right) \quad (6-7)$$

Lacton-Konzentration (Zersetzung zu CO₂)

$$n_{\text{Lacton}, RT} - n_{\text{Lacton}, T} = n_{\text{Lacton}, RT}^{\text{Zerfall}} - n_{\text{Lacton}, T}^{\text{Zerfall}} \quad (6-8)$$

Carbonyl-Konzentration (Zersetzung zu CO)

$$n_{\text{Carbonyl}, RT} - n_{\text{Carbonyl}, T} = n_{\text{Carbonyl}, RT}^{\text{Zerfall}} - n_{\text{Carbonyl}, T}^{\text{Zerfall}} \quad (6-9)$$

Darauf basierend kann eine Gleichung für die Bildung von CO und CO₂ aufgestellt werden:

Für CO:

$$n_{CO,T} = \left(n_{Anhydrid, RT}^{Zerfall} - n_{Anhydrid, T}^{Zerfall} \right) + \left(n_{Carbonyl, RT}^{Zerfall} - n_{Carbonyl, T}^{Zerfall} \right) \quad (6-10)$$

Für CO₂:

$$n_{CO_2,T} = \left(n_{Carbonsäure, RT}^{Zerfall} - n_{Carbonsäure, T}^{Zerfall} \right) + \left(n_{Anhydrid, RT}^{Zerfall} - n_{Anhydrid, T}^{Zerfall} \right) + \left(n_{Lacton, RT}^{Zerfall} - n_{Lacton, T}^{Zerfall} \right) \quad (6-11)$$

Zunächst werden diese Gleichungen in Gl. (6-6) eingesetzt, so dass die unbekannten Terme für Zersetzung und Bildung wegfallen:

$$n_{Carbonsäure, RT} - n_{Carbonsäure, T} = n_{CO_2,T} + n_{CO,T} - 2 \cdot \left(n_{Anhydrid, RT} - n_{Anhydrid, T} \right) - \left(n_{Carbonyl, RT} - n_{Carbonyl, T} \right) - \left(n_{Lacton, RT} - n_{Lacton, T} \right) \quad (6-12)$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Oberflächenkonzentration und Bandenintegral kann folgender Zusammenhang aufgestellt werden:

$$F_{Carbonsäure} \cdot \left(I_{Carbonsäure, RT} - I_{Carbonsäure, T} \right) = n_{CO_2,T} + n_{CO,T} - 2 \cdot F_{Anhydrid} \left(I_{Anhydrid, RT} - I_{Anhydrid, T} \right) - F_{Carbonyl} \left(I_{Carbonyl, RT} - I_{Carbonyl, T} \right) - F_{Lacton} \left(I_{Lacton, RT} - I_{Lacton, T} \right) \quad (6-13)$$

Um nun die vier unbekannten $F_{Carbonsäure}$, $F_{Anhydrid}$, $F_{Carbonyl}$ und F_{Lacton} zu bestimmen, werden die durchgeführten TPD-Messungen mit den unterschiedlichen Endtemperaturen benutzt. Über eine Fehlerquadratsummenminimierung wurden die in Tabelle 6-1 dargestellten Ergebnisse erhalten. Im Bandenbereich der Lactone wurde nur bei hohen Temperaturen ein Rückgang in der Bandenintensität beobachtet. Da dies nur bei einer TPD zu erkennen war, wurde auf eine Quantifizierung der Lactongruppe verzichtet.

Tabelle 6-1: Identifizierte Oberflächengruppen, ihre Zersetzungstemperatur, Bandenposition und der Umrechnungsfaktor vom Bandenintegral auf tatsächliche Konzentration.

	Carbonylgruppe	Carbonsäuregruppe	Anhydrid
Peakposition / cm^{-1}	1605	1738	1792
Zersetzungstemperatur/ $^{\circ}\text{C}$	400	100	150
Desorptionsgas	CO	CO ₂	CO ₂ /CO
Umrechnungsfaktor F / mmol g^{-1}	0,772	1,506	1,117

Um eine Abschätzung des Fehlers zu ermöglichen, sind in Tabelle 6-2 die simulierten und gemessenen Ergebnisse der Elementanalyse aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die C-Anteile im Bereich niedriger Temperaturen überschätzt und im hohen Bereich unterschätzt werden. Dies kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden:

- Trotz einer Spüldauer von ca. 3 h wurden immer noch Restmengen an CO und CO₂ im Abgas gemessen. Dadurch scheint bereits eine Abspaltung stattgefunden zu haben. Folglich nimmt der C-Anteil zu.
- Im Bereich hoher Temperaturen werden vermehrt CO₂ und CO gemessen. Allerdings sind die prozentualen Anteile sehr gering. Durch Summation vergrößert sich die Abweichung und folglich der Fehler.

Tabelle 6-2: Vergleich der berechneten und gemessenen elementaren Zusammensetzung der Probe.

Temperatur / $^{\circ}\text{C}$	C-Anteil berechnet / % (g g^{-1})	C-Anteil gemessen / % (g g^{-1})	Abweichung / %
unbehandelte		61,59	
210	63,95	62,03	1,92
260	64,45	63,12	1,33
320	65,57	65,04	0,53
370	66,96	68,09	1,13
430	68,74	70,64	1,90
480	68,95	74,71	5,76
530	70,12	78,35	8,23
580	72,74	81,16	8,86
620	76,69	82,87	6,18

Für die Wellenzahlen im oberen Bereich konnte keine äquivalente Anpassung durchgeführt werden. Zwar sind deutlich Veränderungen in der TPD zu erkennen, die auf die Bildung von Alkengruppen hindeutet. Eine Dehydratisierung des Feststoffes führt jedoch auch zu einem Rückgang der Bandenintensität. Um trotzdem Aussagen über die chemischen Prozesse treffen zu können, wurde eine Bandensimulation und Zuordnung der Banden durch Vergleich mit Reinstoffen bzw. Literaturdaten durchgeführt.

6.2. Cellulose

Cellulose ist der Hauptbestandteil von Biomasse mit einem Massenanteil von über 50 % (g g^{-1}). Aufgrund der definierten Struktur und der leichten Carbonisierbarkeit ist sie eine in der Literatur oft untersuchte Komponente.

Zunächst wird der Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsverlauf analysiert. Neben kinetischen Messungen bei 180, 200 und 220 °C wurde auch der Einfluss von Zusätzen wie Essigsäure und Natriumcarbonat bei diesen Temperaturen untersucht.

6.2.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Zur Analyse des Einflusses der Reaktionstemperaturen wurden Experimente in einem Temperaturbereich von 130 und 230 °C bei einer Reaktionszeit von 20 h durchgeführt. Das entstehende Produktspektrum, bestehend aus einem kohleähnlichen Feststoff, einer wässrigen sowie Gasphase, wird zunächst einzeln vorgestellt und anschließend eine Korrelation zwischen den Ergebnissen hergestellt.

Feststoff

Die Farbe und Struktur des Feststoffes zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (siehe Abbildung 6-8). Bei Temperaturen unterhalb von 150 °C behalten die Proben neben einer hellen Farbe auch die faserartige Struktur des Ausgangsstoffes bei. Höhere Reaktionstemperaturen hingegen führen zu pulverförmigen Feststoffen, die eine deutlich zunehmende Braunfärbung aufweisen.

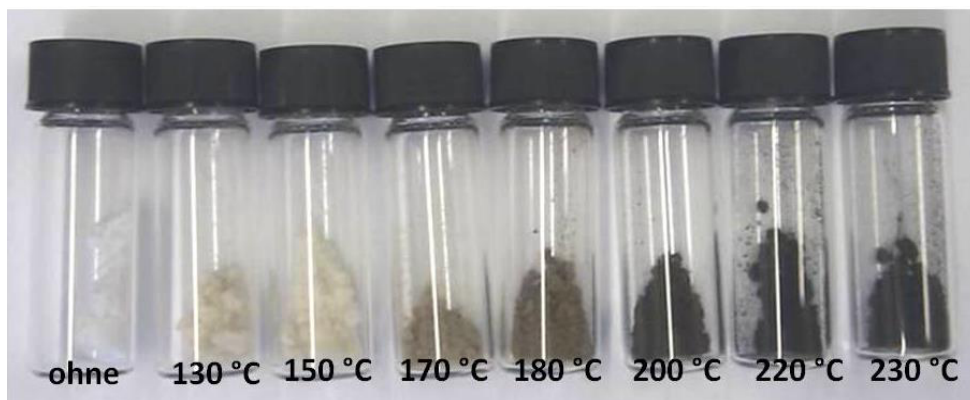


Abbildung 6-8: Darstellung der Produkte bei der HTC von Baumwollflocken ($10\% (\text{g g}^{-1})$) nach einer Reaktionszeit von 20 h und unterschiedlichen Temperaturen.

Die strukturellen Veränderungen machen sich auch in der Elementarzusammensetzung bemerkbar (siehe Abbildung 6-9). Während unterhalb einer Reaktionstemperatur von 170 °C keine Erhöhung des Kohlenstoffanteils erreicht werden kann, ist bei höheren Temperaturen eine deutliche Steigerung sichtbar. So wird bei 220 °C ein Kohlenstoffanteil von 68,25 % (g g^{-1}) erzielt.

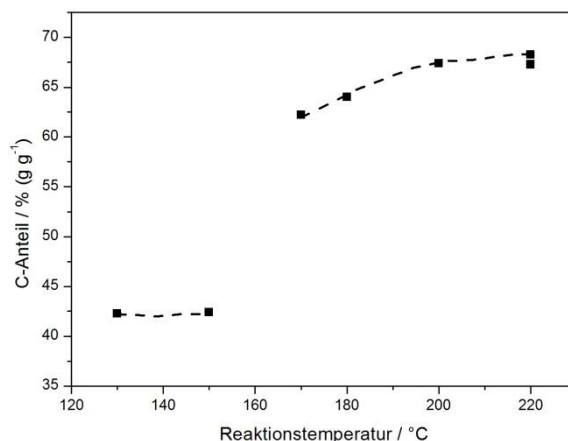


Abbildung 6-9: Kohlenstoffanteil im Feststoff nach 20 h HTC von Cellulose (10 % (g g^{-1})) ohne Zusätze.

Abbildung 6-10 zeigt die Daten in dem Van-Krevelen-Diagramm. Die Proben, welche bei Temperaturen unterhalb von 170 °C umgesetzt wurden, weisen gegenüber dem Ausgangsstoff kaum Veränderungen auf und liegen im mittleren Bereich des Diagrammes. Die Feststoffe aus den Experimenten bei höheren Temperaturen sind im Diagramm links unten zu finden. Bei Betrachtung des Verlaufes wird deutlich, dass bis 170 °C zunächst die Dehydratisierung dominiert. Die Punkte des Edukts und die 170 °C Probe liegen fast auf einer Parallelen zur Dehydratisierungsgerade. Erst mit zunehmender Temperatur findet vermehrt eine Decarboxylierung statt.

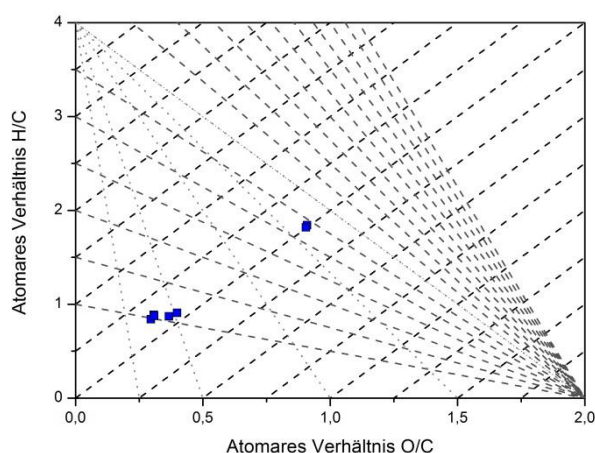


Abbildung 6-10: Van-Krevelen-Diagramm der HTC Cellulose-Proben nach 20 h bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Die gestrichelte schwarze Linie (---) entspricht der Dehydratisierung,

die gestrichelte graue Linie (- - -) der Decarboxylierung und die gepunktete hellgraue Linie (.....) der Demethanisierung.

In Tabelle 6-3 sind die Elementaranalysedaten und die Kohlenstoffeffizienz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Die Kohlenstoffeffizienz bildet ein Maximum bei 170 °C. Bei Erhöhung der Temperatur fällt der Wert. Dies ist vermutlich auf die vermehrt stattfindenden Decarboxylierungsreaktionen zurückzuführen. Jedoch kann auch bei 220 °C noch eine Kohlenstoffeffizienz von 94,3 % (g g^{-1}) erreicht werden.

Tabelle 6-3: Übersicht über die erhaltenen Elementaranalysedaten und die Kohlenstoffeffizienz C_{eff} bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose (10 % (g g^{-1})) nach 20 h.

Reaktions- temperatur	N-Anteil / % (g g^{-1})	C-Anteil / % (g g^{-1})	H-Anteil / % (g g^{-1})	O-Anteil* / % (g g^{-1})	C_{eff} / % (g g^{-1})
Unbehandelte Cellulose	0,00	43,05	6,33	50,62	-
130	0,00	42,35	6,49	51,15	97,79
150	0,00	42,44	6,42	51,14	98,16
170	0,00	62,45	4,72	32,83	100,00
180	0,00	63,97	4,65	31,38	98,53
200	0,00	67,38	4,97	27,58	99,08
220	0,00	68,26	4,77	26,95	94,25

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g^{-1})

Durch Aufnahme von DRIFT-Spektren können Aussagen über die chemischen Eigenschaften der Feststoffe gewonnen werden. Bis zu einer Temperatur von 170 °C werden nur geringe Veränderungen beobachtet. Im Wellenzahlbereich zwischen 3700 bis 3200 cm^{-1} ist ein leichter Intensitätsanstieg von OH-Schwingungen zu beobachten. Dies könnte ein Hinweis auf Hydrolysereaktionen sein. Die Anwesenheit von physikalisch gebundenem Wasser ist durch eine 24 stündige Trocknung und Überprüfung des Wassergehalts mittels Karl-Fischer eher unwahrscheinlich. Zudem geht die Bandenintensität im unteren Wellenzahlbereich bei ca. 1630 cm^{-1} zurück. Dieser Rückgang ist auch in den Differenzspektren von Cellobiose und Glucose mit Cellulose als Referenzsubstanz zu beobachten. Die Bandenentwicklung deutet folglich auf eine stattfindende Hydrolyse der Cellulose in kleinere Fragmente hin.

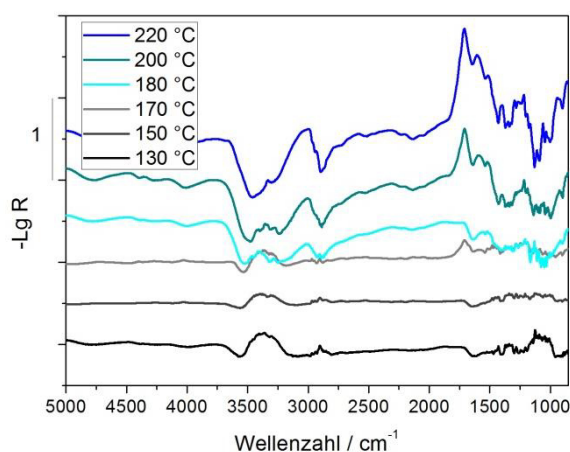


Abbildung 6-11: Differenz-DRIFT-Spektren der HTC Proben mit Cellulose (10 % (g g⁻¹)) als Ausgangsstoff nach einer Reaktionszeit von 20 h mit dem Edukt Cellulose als Referenz.

Ab einer Temperatur von 170 °C sind weitere Veränderungen in den IR-Spektren zu erkennen. Im vorderen Bereich zwischen 3700 und 3200 cm⁻¹ ist eine starke Abnahme der Intensität unterschiedlicher OH-Gruppen zu beobachten. Gleichzeitig ist auch im Bereich der aliphatischen CH-Schwingung ca. 2900 cm⁻¹ eine Intensitätsabnahme zu erkennen. Diese Änderungen können durch eine Dehydratisierungsreaktion erklärt werden. Dadurch entstehen vermehrt Alken- (bei ca. 1605 cm⁻¹) und Carbonylgruppen (bei ca. 1738 cm⁻¹). Mit zunehmender Temperatur ist ein Anstieg der Bandenintensität dieser Gruppen zu sehen, folglich eine stärkere Bildung aromatischer Strukturen und eine höhere Konzentration an Carbonylgruppen.

Wässrige Phase

In der wässrigen Phase sind zahlreiche Komponenten vor allem Säuren und Aldehyde zu finden. Dies zeigt sich auch am pH-Wert der wässrigen Lösung, der mit zunehmender Temperatur sinkt. Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt folglich die Bildung von aziden Komponenten.

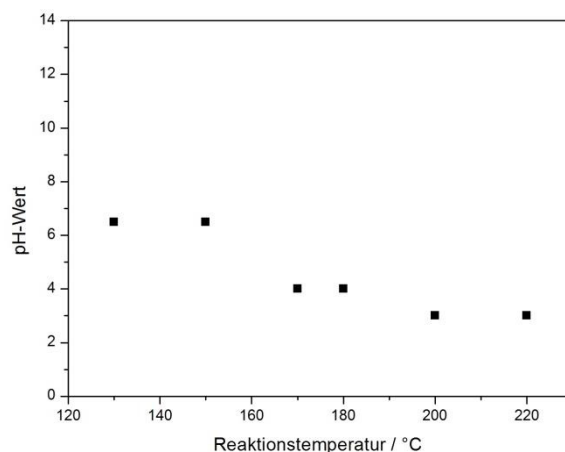


Abbildung 6-12: Abhängigkeit des pH-Wertes von der Reaktionstemperatur bei der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h Reaktionszeit.

In Abbildung 6-13 (a) ist die Konzentration der wichtigsten Säuren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Mit zunehmender Temperatur bilden sich verstärkt Säuren. Ihr Abbau ist nicht zu erkennen, sondern eine Akkumulation in Lösung. Propionsäure erreicht die höchste Konzentration mit 1,87 mg g⁻¹ bei 220 °C.

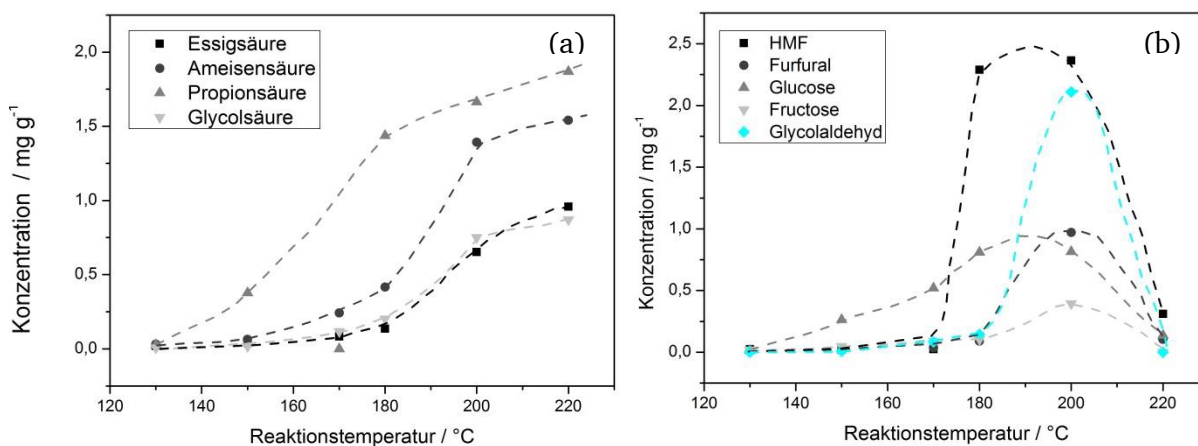


Abbildung 6-13: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Bei der zweiten Stoffgruppe handelt es sich um Aldehyde und Ketone. In Abbildung 6-13 (b) sind die wichtigsten Vertreter dargestellt. Im ihrem Konzentrationsverlauf ist ein Maximum zwischen 190 und 200 °C zu erkennen. Dies deutet auf eine Folgereaktion, in der die Komponenten zersetzt werden oder in weiteren Reaktionen abreagieren, hin.

Bei den weiteren Komponenten handelt es sich um Cellobiose, Malein-, Acryl- und Bernsteinsäure, Isopropanol, Pyruvaldehyd, Dihydroxyaceton, Methanol und Acetaldehyd. Sie entstehen jedoch unter den untersuchten Bedingungen in nur geringen Konzentrationen.

Gasphase

Im Van-Krevelen-Diagramm deutete sich eine mit der Reaktionstemperatur zunehmende Gasmenge an. Gasmessungen bestätigen diese These (siehe Abbildung 6-14). Mit zunehmender Temperatur steigt das entstehende Gasvolumen immer stärker an. So entstehen bei 220 °C schon 22 mL g⁻¹, was einer Kohlenstoffeffizienz von ca. 0,5 % (g g⁻¹) entspricht.

Eine IR-Messung weist Kohlenstoffdioxid als Hauptkomponenten nach. Zudem können geringe Mengen an Methan und Kohlenstoffmonoxid detektiert werden.

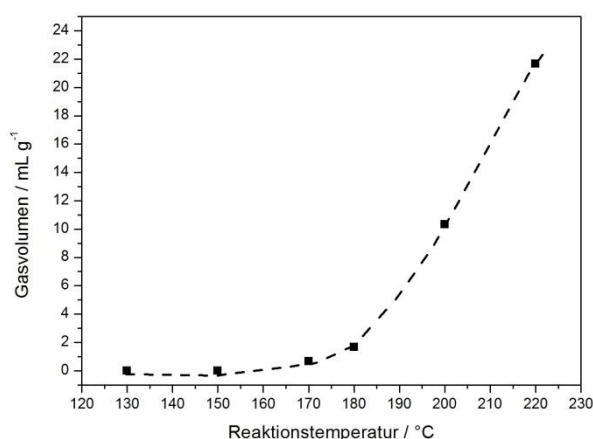


Abbildung 6-14: Bei der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h entstehendes Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

6.2.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Um den Reaktionsverlauf besser zu verstehen, wurden kinetische Messungen bei 180, 200, 220 und 238 °C mit Verweilzeiten zwischen 1 und 65 h durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Feststoff

Durch die hydrothermale Behandlung von Cellulose färben sich die entstehenden Feststoffe mit zunehmender Reaktionszeit von braun bis schwarz. Wie bereits bei Analyse des

Temperatureinflusses beobachtet, geht eine verstärkte Braunfärbung mit strukturellen Veränderungen einher. Der Feststoff wird von faserförmig zunehmend pulverförmig.



Abbildung 6-15: Farbe und Struktur der Proben nach der HTC von Cellulose ($10 \text{ } (\text{g g}^{-1})$) bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ ohne Zusätze bei Reaktionszeiten zwischen 1 bis 65 h.

In der Elementaranalyse kann eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils mit der Reaktionszeit beobachtet werden (siehe Abbildung 6-16). Bei $180 \text{ } ^\circ\text{C}$ ist nur eine langsame Steigerung auf ca. $45 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ nach 30 h zu sehen. Auch bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ nimmt der C-Anteil nur geringfügig auf ein Plateau bei $55 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ zu. Eine zunächst kleinere Erhöhung gefolgt von einem deutlichen Anstieg auf fast $70 \text{ } (\text{g g}^{-1})$ findet bei $220 \text{ } ^\circ\text{C}$ statt. Diese Verzögerungen des Anstiegs des C-Anteils sind bei $238 \text{ } ^\circ\text{C}$ nicht mehr zu beobachten. Die festen Produkte erreichen nach nur 5 h bereits ihren endgültigen C-Gehalt von ca. $72 \text{ } (\text{g g}^{-1})$, der auch durch längere Reaktionszeiten kaum gesteigert werden kann.

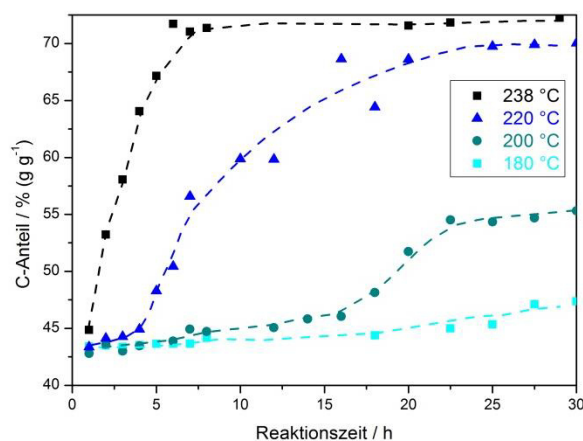


Abbildung 6-16: C-Anteil der durch HTC von Cellulose ($10 \text{ } (\text{g g}^{-1})$) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Im Van-Krevelen-Diagramm (siehe Abbildung 6-17) führen die unterschiedlichen Temperaturen zu nur geringen Unterschieden im Prozessverlauf.

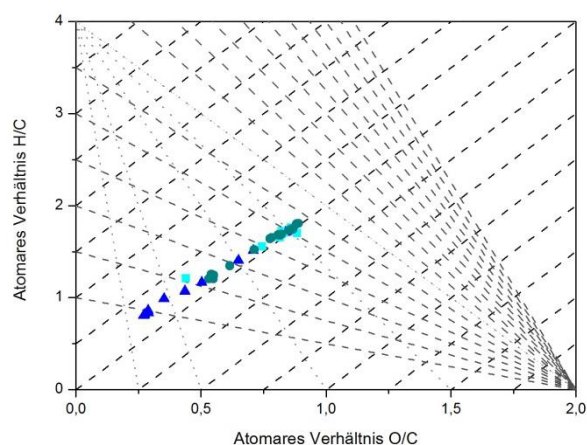


Abbildung 6-17: Van-Krevelen-Diagramm der HTC Cellulose-Proben bei Temperaturen von 180, 200 und 220 °C bei unterschiedlichen Verweilzeiten. Die gestrichelte schwarze Linie (-----) entspricht der Dehydratisierung, die gestrichelte graue Linie (-----) der Decarboxylierung und die gepunktete hellgraue Linie (.....) der Demethanisierung.

Die strukturellen Veränderungen der Cellulose während der HTC werden mittels DRIFTS analysiert. Abbildung 6-18 zeigt den kinetischen Verlauf der Bandenstruktur während der Umsetzung von Cellulose bei 200 °C.

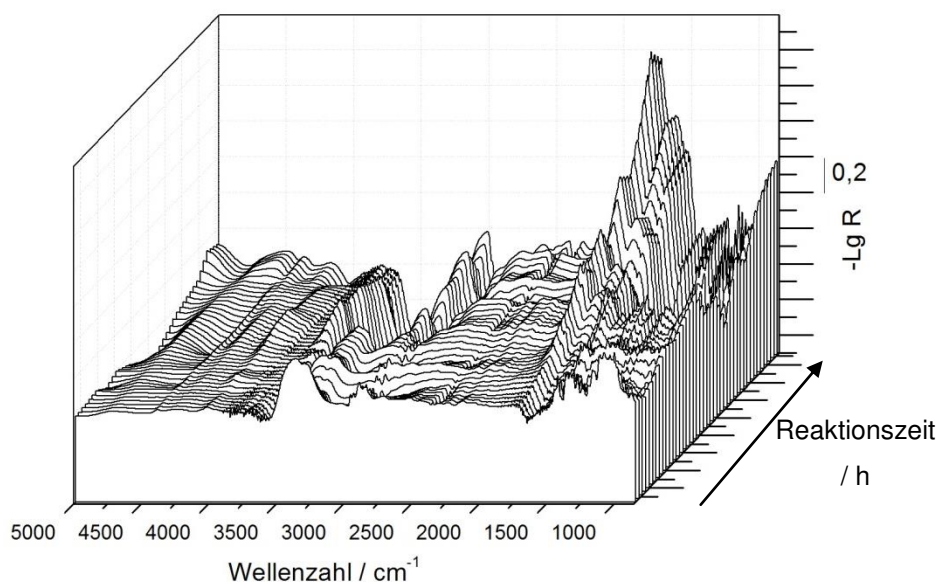


Abbildung 6-18: Differenz-DRIFT-Spektren im Verlauf der Reaktionszeit bei der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) bei 200 °C. Um einen besseren Überblick über die Entwicklung zu bekommen, wurde die Anzahl der Spektren durch lineare Interpolation verdreifacht.

Im oberen Wellenzahlbereich bei ca. 3500 cm⁻¹ ist zunächst ein Anwachsen von Banden zu beobachten, welches anschließend in einem starken Abfall resultiert. Zunächst wird Cellulose in immer kleinere Fragmente bis hin zur Glucose hydrolysiert, dadurch steigt die Intensität

der OH-Banden. Danach finden vermehrt Dehydratisierungsreaktionen statt, die zu einem Abfall der Bandenintensität führen. Im unteren Wellenzahlbereich bei 1700 und 1600 cm^{-1} kann ein kontinuierlicher Anstieg der Intensität beobachtet werden. Hier zeigt sich die zunehmende Bildung von Carbonylgruppen (1700 cm^{-1}) und aromatischen Strukturen (1600 cm^{-1}).

Um einen besseren Überblick über die kinetische Entwicklung einzelner chemischer Gruppen zu erhalten, werden die Spektren der Reaktorproben mit einer Superposition aus Gauss-Funktionen angepasst. In Abbildung 6-19 ist der zeitliche Verlauf ausgewählter Banden bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. In Abbildung 6-17 (a) ist eine OH-Schwingung abgebildet. Diese gilt als Maß für die Hydrolyse mit anschließender Dehydratisierung. Über die Reaktionsdauer nimmt die Konzentration dieser Banden durch Dehydratisierung ab. Mit steigender Temperatur wird dieser Prozess deutlich beschleunigt. Zunächst ist jedoch bei Beginn der Reaktion eine Zunahme der OH-Konzentration zu beobachten. Bei den Banden handelt es sich um die verknüpfende OH-Gruppe zwischen den Glucoseeinheiten. Durch die Hydrolyse nimmt die Konzentration zunächst zu. Dies erklärt die positiven Werte des Bandenintegrals. Bei der Umsetzung bei 200 °C kann zudem ein Maximum in Verlauf festgestellt werden.

In Abbildung 6-19 (b) ist der Konzentrationsverlauf der Carbonylgruppe zu sehen. Zu Beginn der Reaktion steigt die Konzentration an und erreicht bei 220 °C bereits nach ca. 15 h ein konstantes Niveau. Bei tieferen Temperaturen erfolgt die Konzentrationserhöhung deutlich langsamer und das erreichte Niveau liegt bei geringeren Konzentrationen.

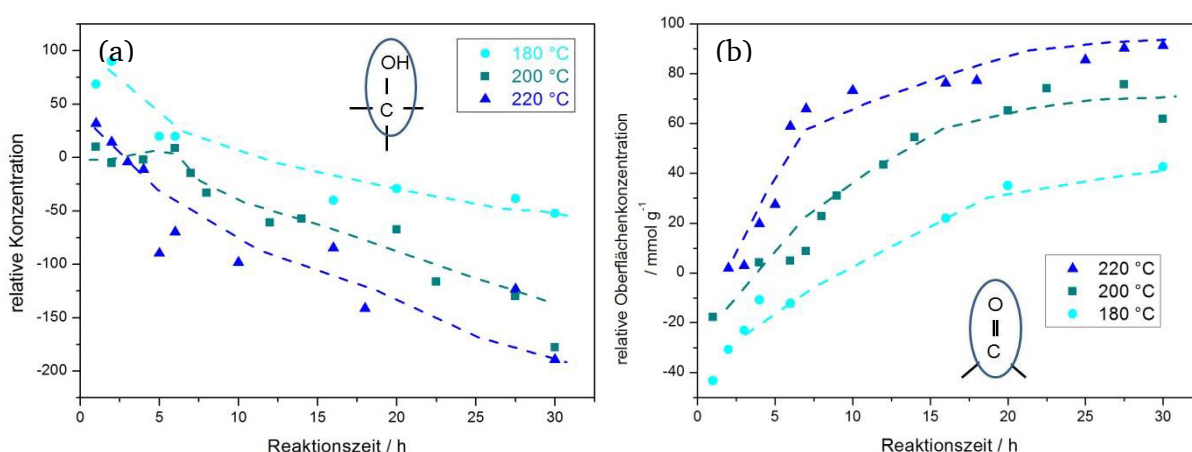


Abbildung 6-19: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose ohne Zusätze. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm^{-1} .

Wässrige Phase

In Abbildung 6-20 ist beispielhaft bei 180 °C der kinetische Verlauf der wasserlöslichen Komponenten bei der HTC von Cellulose dargestellt. Über die Reaktionszeit steigt die Konzentration aller Säuren wie Essig-, Propion-, Ameisen- und Glykolsäure bis zu auf ein konstantes Niveau. Propionsäure ist das Hauptprodukt bei den Säuren.

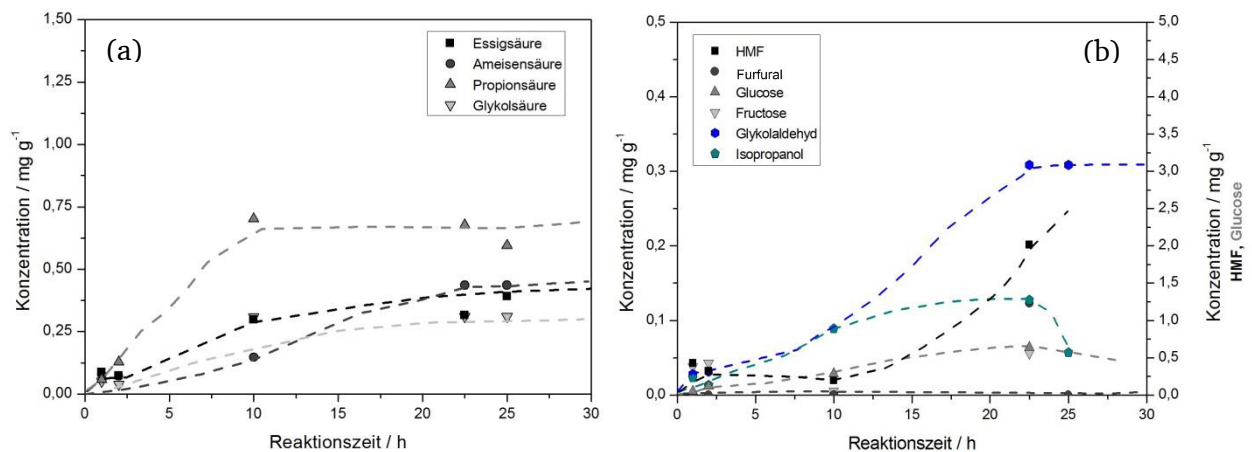


Abbildung 6-20: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz.

Die Bildung der Aldehyde findet erst nach längeren Reaktionszeiten statt. Dabei steigen die Konzentrationen zunächst und erreichen wie bereits die Säuren ein konstantes Niveau. Das Hauptprodukt ist Glykolaldehyd.

6.2.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Cellulose

Reale Biomasse enthält meist einen nicht vernachlässigbaren Anteil an Salzen und Säuren. Um den Einfluss dieser Zusätze auf die HTC zu prüfen, wurden Experimente mit Essigsäure und Natriumcarbonat durchgeführt. Im Folgenden wird zunächst die Wirkung von Säure und Base bei verschiedenen Temperaturen untersucht und dann die Reaktionsverläufe miteinander verglichen.

I. Kinetik unter Zusätzen

Zunächst wurde die Umsetzung unter Zusatz von Essigsäure und Natriumcarbonat untersucht.

(a) Zugabe von Essigsäure

Essigsäure wird oft als Katalysator in der Literatur beschrieben. Sie soll zu einer beschleunigten Hydrolyse von Cellulose in seine Fragmente führen. Im Folgenden wird der Einfluss von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Essigsäure bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durch Analyse des Feststoffes und der Flüssigphase beschrieben.

Feststoff

Bei der Hydrolyse von Cellulose in kleinere Fragmente handelt es sich vermutlich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Eine Katalyse dieses Schrittes durch Säure sollte die Umsetzung folglich deutlich beschleunigen und schneller zu einem höheren Kohlenstoffanteil führen.

Abbildung 6-21 zeigt den Kohlenstoffanteil in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Besonders bei einer Temperatur von 180 und 200 °C ist eine Steigerung im Vergleich zur Reaktion ohne Zusätze zu erkennen. Hier kann der C-Gehalt auf knapp 50 beziehungsweise 58 % (g g^{-1}) gesteigert werden. Der Anstieg erfolgt gleichmäßig und kontinuierlich. Bei höheren Temperaturen ist der Kohlenstoffgehalt vergleichbar mit der HTC ohne Zusätze (70 % (g g^{-1}) bei 220 °C; 73 % (g g^{-1}) bei 238 °C).

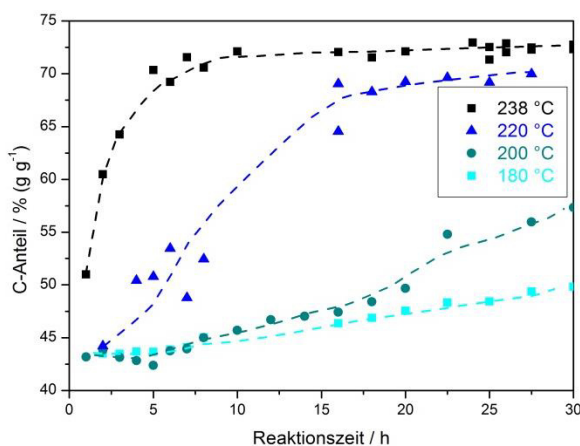


Abbildung 6-21: C-Anteil der durch HTC von Cellulose (10 g g^{-1}) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** als Zusatz.

Die chemischen Veränderungen wurden mittels DRIFTS-Untersuchungen analysiert. Um auch kleinere Veränderungen sichtbar zu machen, wurden auch hier die Daten mit einer Superposition aus Gauss-Funktionen dargestellt. Eine Auswahl an Banden ist in Abbildung 6-22 zu sehen.

Unter Zusatz von Essigsäure zeigen sich kaum Unterschiede des OH-Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur. Positive Werte, welche einer Zunahme der OH-Konzentration entsprechen, werden allerdings nur bei 180 °C beobachtet.

Die Konzentration der Carbonylgruppe nimmt mit der Reaktionszeit zu (siehe Abbildung 6-22 (b)). Auch nach Erreichen eines konstanten Niveaus unterscheiden sich die Konzentrationen der Carbonylgruppen bei den verschiedenen Temperaturen deutlich. Höhere Temperaturen führen dabei zu größeren Konzentrationen der Carbonylgruppe.

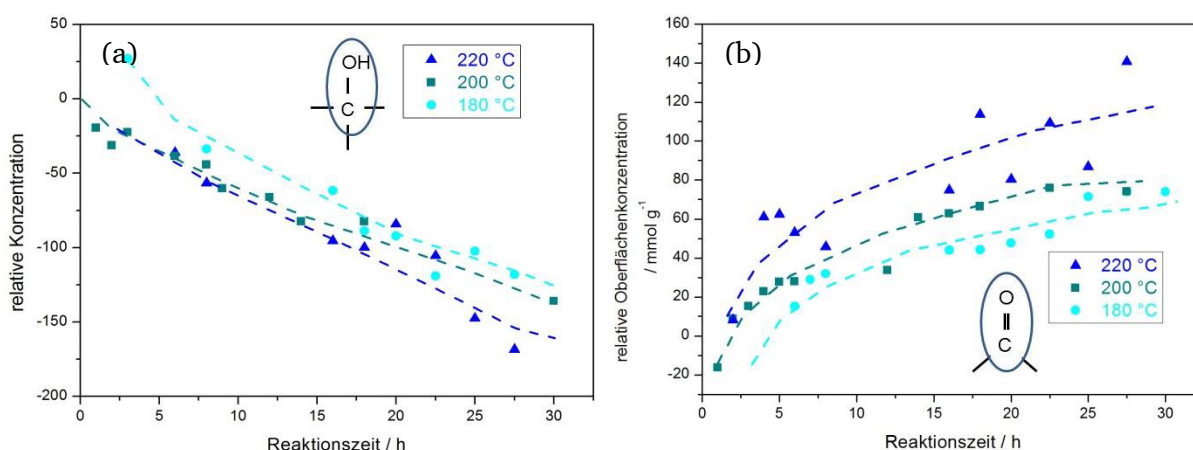


Abbildung 6-22: Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose unter Zusatz von **Essigsäure ($0,1\text{ mol L}^{-1}$)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm^{-1} .

Wässrige Phase

Bei Zusatz von Essigsäure zeigen sich die in Abbildung 6-23 dargestellten Konzentrationsverläufe. Die gebildeten Mengen an Essigsäure sind gering im Vergleich zur zugesetzten, so dass keine Unterschiede mit der Reaktionszeit zu erkennen sind. Propion-, Ameisen- und Glykolsäure zeigen einen sehr ähnlichen Konzentrationsverlauf und erreichen nach einem kurzen Anstieg ein konstantes Niveau.

Die Bildung der Aldehyde (HMF) erfolgt bereits nach kurzen Reaktionszeiten und erreicht nahezu sofort ein konstantes Niveau. Fructose durchläuft zu diesem Zeitpunkt ein Maximum, während Glucose nicht detektiert wird. Darüber hinaus wird die Bildung von Isopropanol beobachtet, dessen Konzentration ein Maximum durchläuft.

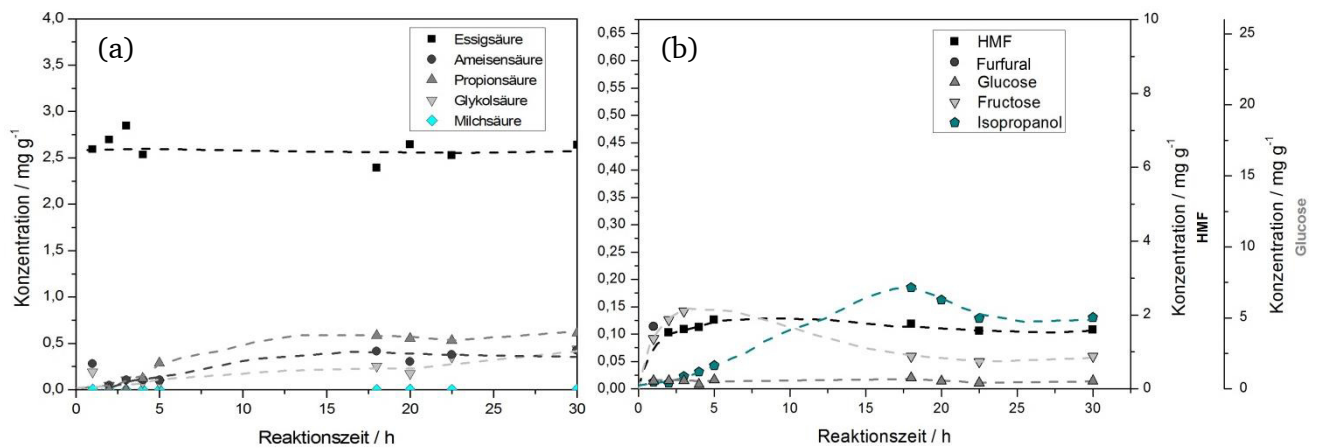


Abbildung 6-23: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** als Zusatz.

(b) Zugabe von Natriumcarbonat

In realer Biomasse sind oft auch Carbonate enthalten. Deshalb ist der Einfluss dieser Komponente auf den Reaktionsverlauf von besonderem Interesse. Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Experimenten mit 0,01 mol L⁻¹ Natriumcarbonat dargestellt.

Feststoff

Bei tiefen Temperaturen von 180 °C ist ein geringer, linearer Anstieg des Kohlenstoffgehalts zu erkennen.

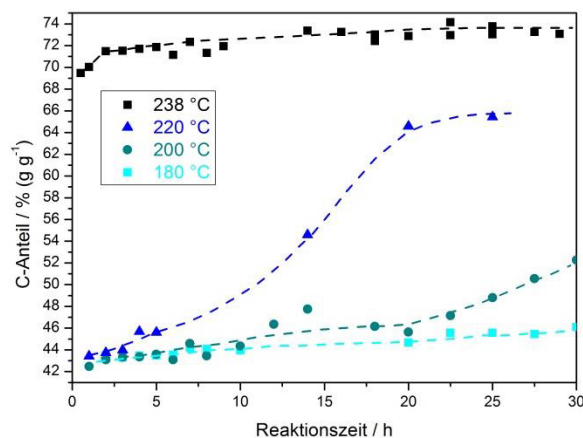


Abbildung 6-24: C-Anteil der durch HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** als Zusatz.

Bei 200 °C erfolgt die Zunahme des Kohlenstoffanteils deutlich schneller. Bei 220 °C bildet der Graph wie bei den Reaktionen ohne Zusätze beziehungsweise Essigsäure einen S-förmigen Verlauf. Jedoch ist diese Kurve zu deutlich höheren Reaktionszeiten verschoben. Der

Reaktionsverlauf bei 238 °C weicht deutlich von diesem Verhalten ab. Der Feststoff erreicht bereits nach 2 h einen Kohlenstoffgehalt von über 72 % (g g^{-1}) und steigert sich nur noch wenig (74 % (g g^{-1})). Die Entwicklung der chemischen Struktur ist anhand ausgewählter Banden in Abbildung 6-25 dargestellt. Die OH-Schwingung zeigt eine Abnahme der Bandenkonzentration. Bemerkenswert ist jedoch, dass diese bei 180 °C bei hohen Konzentrationen startet und bei der Reaktionsführung bei 200 °C ein Maximum durchläuft. Während bei 180 und 200 °C eine nahezu vergleichbare Konzentration nach 25 h erreicht wird, liegt bei 220 °C eine deutlich niedrigere Konzentration an OH-Gruppen (dieser Art) vor.

Die Konzentration der Carbonylgruppen nimmt mit höherer Temperatur stark zu. Auffällig ist, dass nach 30 h die Konzentration bei Umsetzung bei 180 und 200 °C nahezu vergleichbar sind.

Bei 200 °C erfolgt die Zunahme des Kohlenstoffanteils deutlich schneller. Bei 220 °C bildet der Graph wie bei den Reaktionen ohne Zusätze beziehungsweise Essigsäure einen S-förmigen Verlauf. Jedoch ist diese Kurve zu deutlich höheren Reaktionszeiten verschoben. Der Reaktionsverlauf bei 238 °C weicht deutlich von diesem Verhalten ab. Der Feststoff erreicht bereits nach 2 h einen Kohlenstoffgehalt von über 72 % (g g^{-1}) und steigert sich nur noch wenig (74 % (g g^{-1})).

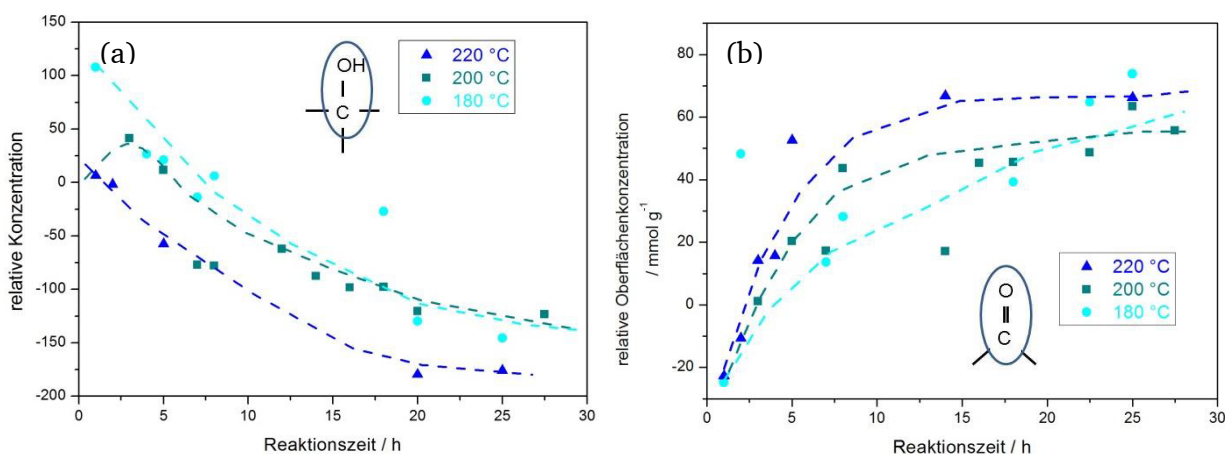


Abbildung 6-25: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC (200 °C) von Cellulose unter Zusatz von **Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm^{-1} .

Wässrige Phase

Unter Zusatz von Natriumcarbonat werden die, in Abbildung 6-26 dargestellten, Konzentrationsverläufe gebildet. Die instabilen Säuren zeigen ein Maximum im Konzentrationsverlauf. Dabei wird vor allem Ameisensäure zwischenzeitlich in hohen Konzentrationen gebildet. Die Konzentration der beständigen Säuren wie Propion- und Essigsäure steigt auf einen konstanten Wert an. Dieser wird im Falle der Essigsäure wesentlich schneller als für Propionsäure erreicht.

Der Konzentrationsverlauf der Aldehyde zeigt für alle Komponenten ein Maximum. Dieses wird zu vergleichbaren Reaktionszeiten beobachtet. Besonders auffällig sind die hohen Konzentrationen an HMF. Glucose und Fructose werden in kaum detektierbaren Mengen gemessen.

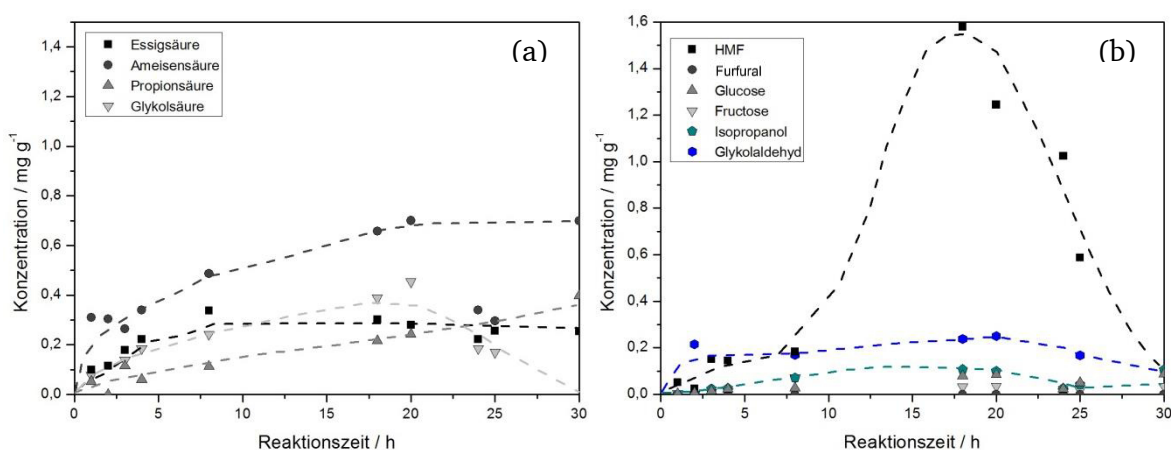


Abbildung 6-26: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C mit **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** als Zusatz.

I. Vergleich der Zusätze

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von Essigsäure und Natriumcarbonat im Vergleich zu Reaktionen ohne Zusätze bei verschiedenen Temperaturen analysiert werden.

Zusätze scheinen das Reaktionsverhalten und die Produktverteilung sowie die Struktur des Feststoffes zu verändern. Bereits eine optische Analyse zeigt deutliche Unterschiede des Feststoffes in Farbe und Struktur (siehe Abbildung 6-27). Die Probe ohne Zusatz (a) ist ein beiges Pulver. Der Zusatz von Essigsäure resultiert in einer deutlicheren Braunfärbung (b). Bei hohen Konzentrationen an Natriumcarbonat (0,1 mol L⁻¹) ähnelt das Produkt dem Ausgangsstoff in Struktur und Farbe. Bei geringeren Konzentrationen (0,01 mol L⁻¹) entsteht ein hell beiges Pulver.

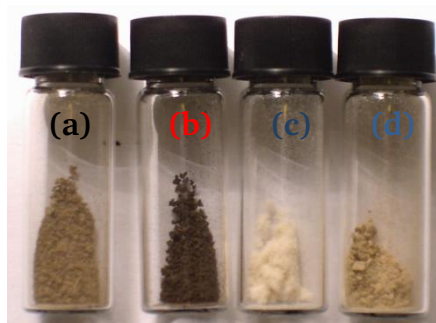


Abbildung 6-27: Übersicht über die aus Cellulose bei 200 °C und 6 h hergestellten Proben **ohne Zusatz** (a), mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** (b), **Natriumcarbonat (0,1 mol L⁻¹)** (c) und **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** (d).

(a) Umsetzung bei 180 °C

Eine nennenswerte Umsetzung von Cellulose findet ohne Zusätze erst ab Temperaturen von 170 °C statt. Bei 180 °C verläuft diese jedoch langsam ohne Zusätze. Folglich ist eine Analyse ihres Einflusses bei dieser Temperatur für mechanistische Kenntnisse von großem Interesse.

Feststoff

Wie anhand der Struktur und Farbe der Produkte (siehe Abbildung 6-27) sichtbar, scheint der Zusatz von Säuren und Basen einen großen Einfluss auf das Reaktionsprodukt zu haben. In Abbildung 6-28 ist der kinetische Verlauf des Kohlenstoffanteils bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C mit verschiedenen Zusätze dargestellt.

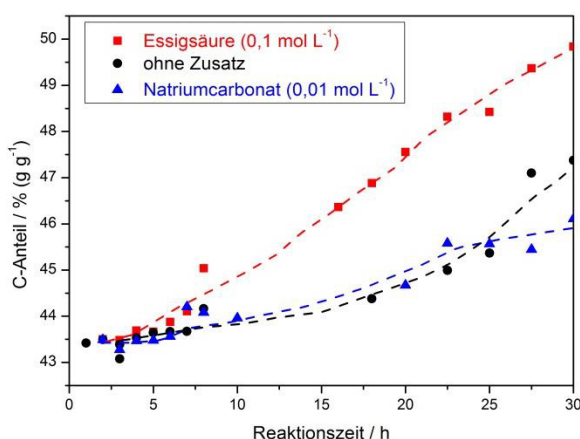


Abbildung 6-28: C-Anteil bei der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von **180 °C** ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Abbildung 6-28 zeigt der Zusatz von Essigsäure eine größere Steigung im Verlauf als ohne bzw. mit Natriumcarbonat. Nach 30 h ist der Kohlenstoffgehalt auf einen Wert von über 49 % (g g^{-1}) gestiegen. Die Reaktion ohne Zusatz und mit Natriumcarbonat besitzt bis zu einer Reaktionszeit von ca. 25 h einen analogen Verlauf. Erst dann ist ein steilerer Anstieg des Kohlenstoffgehalts ohne Zusätze zu beobachten, während der Kohlenstoffanteil der Umsetzung mit Natriumcarbonat abknickt und einen nahezu konstanten Wert annimmt.

Der Einfluss der verschiedenen Zusätze auf die chemische Struktur ist in Abbildung 6-29 zu erkennen. Bei Betrachtung der OH-Banden fällt zunächst auf, dass das Bandenintegral ohne und mit Natriumcarbonat zu Beginn der Reaktion einen positiven Wert annimmt. Während die Konzentration ohne Zusatz nur langsam abnimmt, fällt diese bei der Reaktion mit Natriumcarbonat schnell ab und liegt nach 10 h unterhalb der von Essigsäure.

Bei der Carbonylgruppe ähnelt sich der Verlauf unter Säure und Base, während ohne Zusatz eine signifikant geringere Konzentration an Carbonylgruppen erhalten wird.

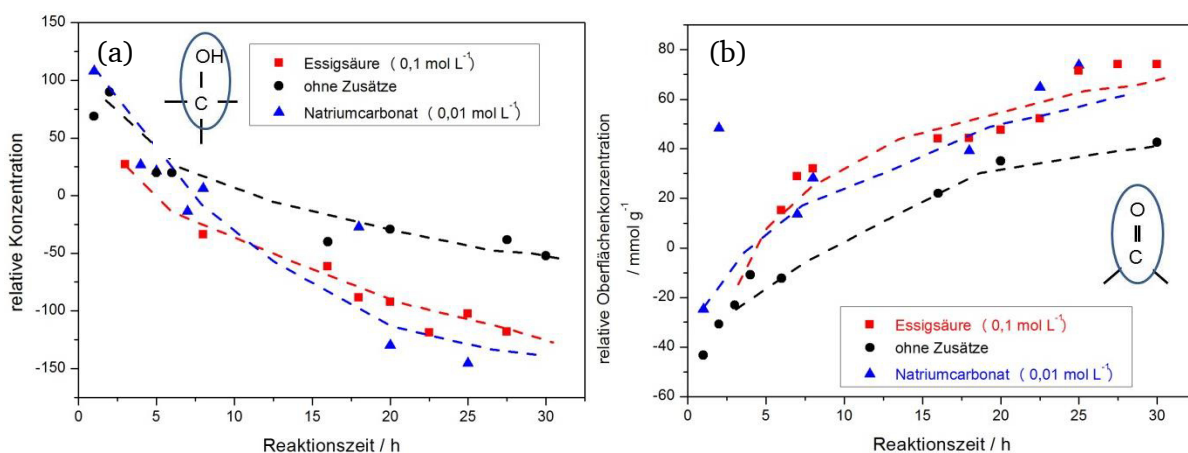


Abbildung 6-29: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose **ohne Zusatz**, mit **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** und **Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)** bei einer Reaktionstemperatur von **180 °C**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm^{-1} .

Wässrige Phase

Ein Vergleich der Konzentrationen der Säuren und Aldehyde bei den verschiedenen Zusätzen ist in Abbildung 6-30 zu sehen. Bei den Säuren gleichen einander die Verläufe bei Umsetzung ohne Zusätze und mit Essigsäure. Propionsäure dominiert die Säuren, während Ameisensäure in deutlich geringeren Konzentrationen vorliegt. Beim Zusatz von Natriumcarbonat dreht sich das Konzentrationsverhältnis von Ameisen- und Propionsäure um.

Bei Vergleich der Glucose-Konzentration zeigt sich, dass unter Zusatz von Essigsäure deutlich größere Mengen gebildet werden. Mit Natriumcarbonat werden die geringsten Konzentrationen an Glucose beobachtet.

Wie schon bei der Glucose wird HMF auch bei Essigsäure in den höchsten Mengen gebildet. Unterschiede gibt es allerdings bei der Reaktionsführung ohne bzw. mit Natriumcarbonat. Ohne Zusatz liegt HMF in nur geringen Konzentrationen vor. Mit Natriumcarbonat zeigen sich höhere Konzentrationen und ein Maximum im Verlauf von HMF bei 20 h.

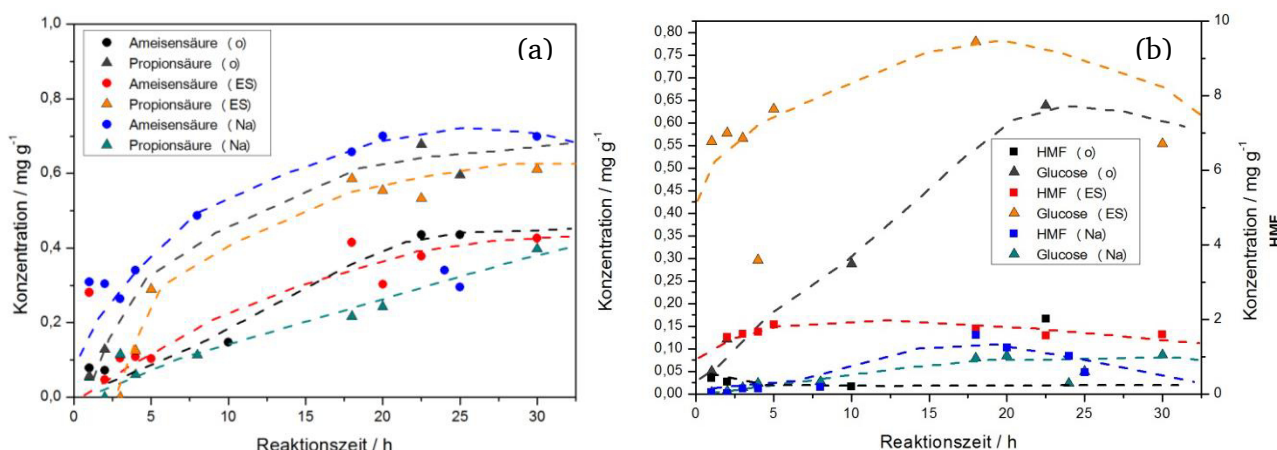


Abbildung 6-30: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(b) Umsetzung bei 200 °C

Da bei 180 °C deutliche Unterschiede in der Produktverteilung sowie der Struktur des Feststoffes zu sehen sind, sind diese auch bei der HTC bei 200 °C zu erwarten. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Elementaranalyse, DRIFTS und HPLC-Untersuchungen dargestellt.

Feststoff

Abbildung 6-31 zeigt den Kohlenstoffgehalt der Feststoffprobe in Abhängigkeit von den Zusätzen. Wie bereits bei 180 °C steigt der Kohlenstoffanteil mit Essigsäure am schnellsten und deutlichsten an. Jedoch ist der Unterschied zur Probe ohne nicht so signifikant. Nach ca. 20 h scheinen beide Proben denselben Kohlenstoffgehalt zu erreichen. Jedoch steigt der C-Anteil mit Essigsäure anschließend nochmals deutlich an. Mit Natriumcarbonat wird ein viel schwächerer Anstieg auf 51 % (g g⁻¹) beobachtet.

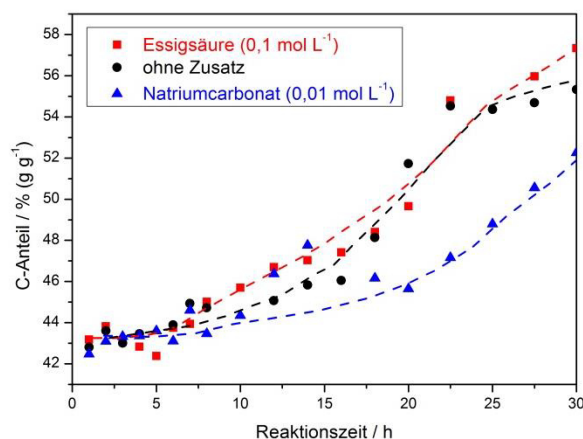


Abbildung 6-31: C-Anteil bei der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Die chemischen Veränderungen und Unterschiede durch Zusätze werden mittels DRIFTS analysiert. In Abbildung 6-32 sind die Konzentrationen der unterschiedlichen chemischen Gruppen dargestellt.

Ohne und mit Natriumcarbonat wird ein Maximum im Verlauf des Bandenintegrals der OH-Gruppe beobachtet. Anschließend nimmt die Konzentration mit Natriumcarbonat jedoch stark ab und fällt wie schon bei 180 °C unterhalb des Wertes von Essigsäure.

Bei der Carbonylgruppen zeigen die beiden Zusätze zunächst einen ähnlichen Konzentrationsverlauf. Nach ca. 10 h knickt die Kurve von Natriumcarbonat ab und erreicht ein konstantes Niveau.

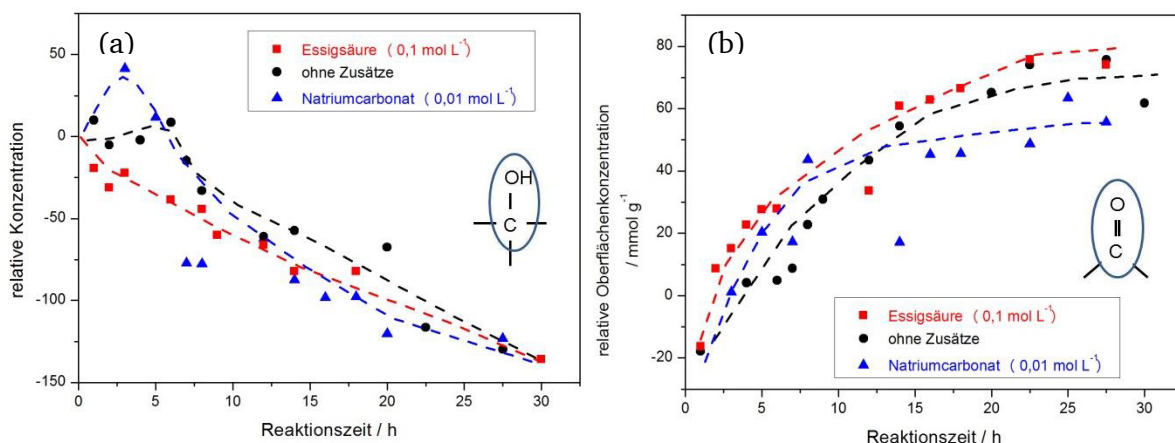


Abbildung 6-32: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) und Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Die Konzentration an Propionsäure nimmt bei allen Zusätzen nach kurzen Reaktionszeiten (ca. 10 h) ein konstantes Niveau an. Jedoch unterscheiden sie sich in der Höhe der Konzentration. Mit steigendem pH-Wert der Eduktlösung nimmt die Konzentration an Propionsäure ab. Bei Ameisensäure dreht sich dieses Verhalten um. Mit Natriumcarbonat entstehen die höchsten Konzentrationen an Ameisensäure. Der Verlauf zeigt unter allen Zusätzen ein Maximum.

Bei den Glucose-Konzentrationen setzt sich der Trend wie bei 180 °C gezeigt fort. Mit Essigsäure wird die höchste Konzentration gebildet, während mit Natriumcarbonat kaum Glucose in freier Form vorliegt. Bei HMF zeigt sich ohne Zusatz das höchste Konzentrationsmaximum (bei 8 h). Mit Essigsäure und Natriumcarbonat bildet sich ein breites Maximum in der Konzentration. Dieses fällt jedoch bei Essigsäure deutlich höher aus.

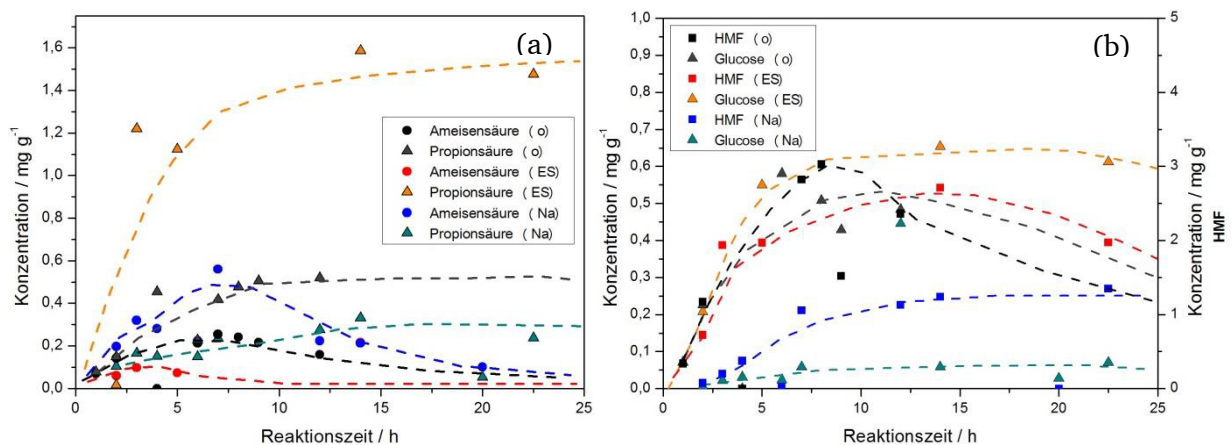


Abbildung 6-33: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(c) Umsetzung bei 220 °C

Mit einer Erhöhung der Temperatur auf 220 °C verschieben sich die Reaktionsbedingungen zunehmend zu Konditionen wie sie unter der Hydrothermalen Verflüssigung üblich sind. Der Anteil der wasserlöslichen Komponenten sollte sich folglich erhöhen. Da zur Hydrothermalen Verflüssigung im Gegensatz zur HTC nicht Säuren sondern Basen und Salze benutzt werden, ist der Einfluss von Essigsäure und Natriumcarbonat unter diesen Bedingungen von besonderem Interesse, um auch die bei der HTU ablaufenden Prozesse zu verstehen.

Feststoff

Durch Erhöhung der Temperatur kann der C-Anteil für alle Proben gesteigert werden (siehe Abbildung 6-34). Allerdings bewirkt der Zusatz von Essigsäure keine Verbesserung und Steigerung des C-Anteils. Die Produkte ohne und mit Essigsäure zeigen einen nahezu analogen Verlauf und erreichen nach 30 h einen Wert über 67 % (g g^{-1}). Die Zugabe von Natriumcarbonat hingegen zeigt einen langsameren Anstieg und führt zu geringeren Kohlenstoffanteilen (nach 30 h 65 % (g g^{-1})).

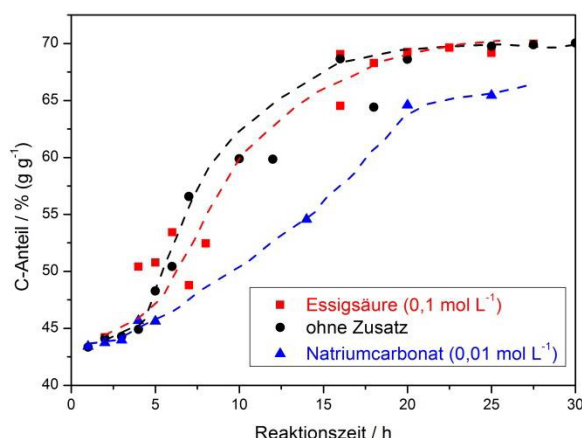


Abbildung 6-34: C-Anteil bei der HTC von Cellulose (10 % (g g^{-1})) bei einer Temperatur von **220 °C** ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Auch in der chemischen Struktur zeigen sich Unterschiede zwischen den Proben. Die Probe mit Natriumcarbonat weist einen starken Abfall des OH-Bandenintegrals auf und fällt schon nach 4 h unterhalb der Werte der anderen beiden.

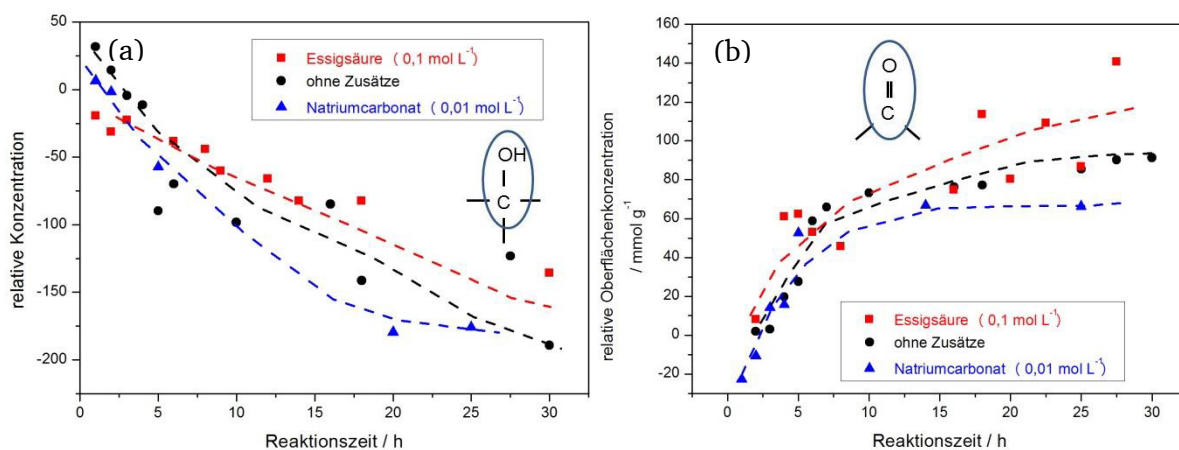


Abbildung 6-35: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose **ohne Zusatz**, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** und **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** bei einer Temperatur von **220 °C**.

Reaktionstemperatur von **220 °C**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} .
 (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm^{-1} .

Bei den Carbonylgruppen scheint ein niedrigerer pH-Wert zu höheren Konzentrationen zu führen. Mit Essigsäure wird folglich die höchste Konzentration und unter Zusatz von Natriumcarbonat die geringste Konzentration an Carbonylgruppen erhalten.

Wässrige Phase

Propionsäure wird ohne und mit Essigsäure im gleichen Maße gebildet. Unter Natriumcarbonat wird diese wie bereits bei 180 und 200 °C in geringeren Konzentrationen beobachtet. Bei Ameisensäure verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Reaktionszeiten (bei ca. 4 h). Dieses liegt bei den anderen Reaktionsführungen bei ca. 7 h. Auffällig ist auch, dass das Konzentrationsmaximum bei der HTC ohne Zusätze deutlich niedriger ist.

Bei den Aldehyden zeigen Glucose und HMF mit Absenkung des pH-Wertes deutlich höhere Konzentrationen und eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Reaktionszeiten.

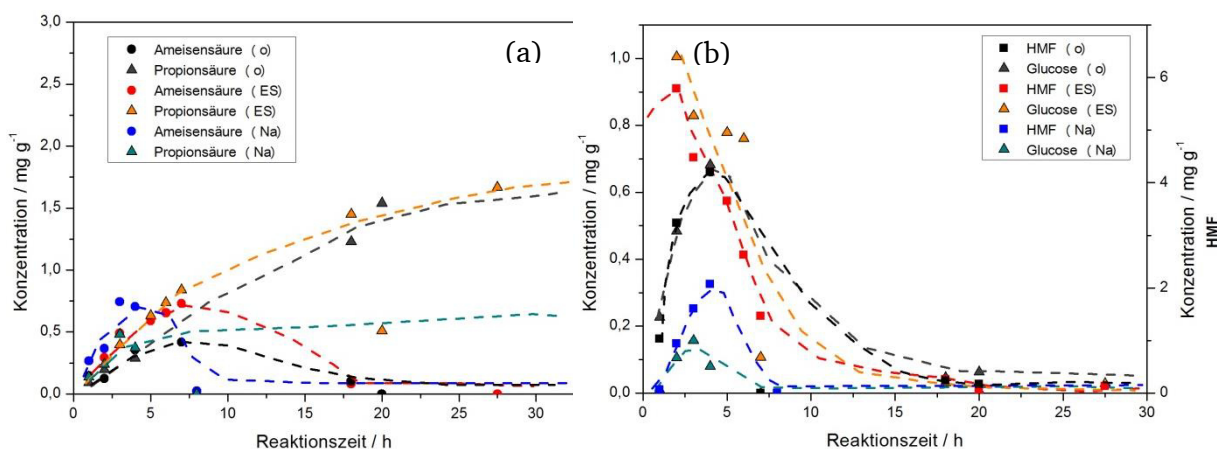
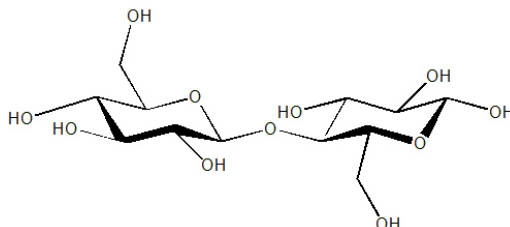


Abbildung 6-36: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei **220 °C ohne Zusatz**, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** oder **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur HTC von Cellulose werden im Kapitel 6.7 zusammengefasst und diskutiert.

6.3. Cellobiose

Bei Cellobiose handelt es sich um ein Disaccharid aus zwei Glucose-Molekülen, welche über eine 1,4-glucosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Bei der Hydrolyse von Cellulose ist Cellobiose das letzte Zwischenprodukt vor der Bildung von Glucose. Folglich ist eine Analyse des Umsatzverhaltens von Cellobiose für den Reaktionsverlauf besonders interessant.



6.3.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei der Umsetzung von Cellulose hat die Reaktionstemperatur einen großen Einfluss auf das Produktspektrum und auf die Struktur des Feststoffes. Da jedoch vor allem die Hydrolyse erst ab 170 °C beobachtet wird, soll im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der HTC von Cellobiose vorgestellt werden.

Feststoff

Cellobiose ist in Wasser löslich (111 g L^{-1} bei 15 °C). Bei der Umsetzung von Cellobiose kann bei 130 °C kein Feststoff isoliert werden. Dieser wird erst ab 150 °C in signifikanten Mengen gebildet. Der Kohlenstoffanteil steigt mit zunehmender Temperatur (siehe Abbildung 6-37). Der C-Anteil verläuft nahezu linear von 62 % (g g^{-1}) auf 67 % (g g^{-1}) bei 220 °C.

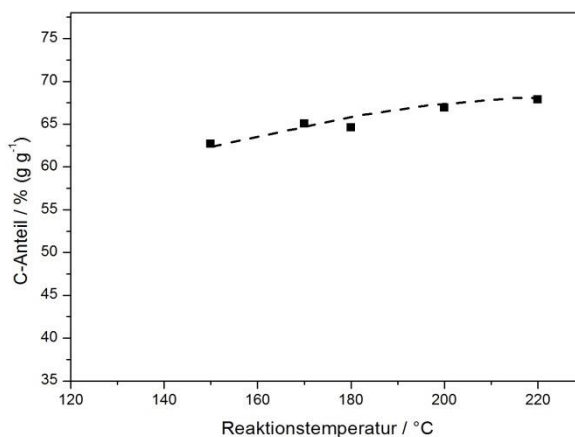


Abbildung 6-37: C-Anteil der durch die HTC von Cellobiose gebildeten Feststoffe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die chemische Struktur kann anhand der DRIFT-Spektren analysiert werden (siehe Abbildung 6-38). Im vorderen Wellenzahlbereich zwischen 3800 und 3200 cm^{-1} ist eine Intensitätsabnahme von OH-Gruppen zu beobachten. Dies ist auf eine stattfindende Dehydratisierung zurückzuführen. Im unteren Wellenzahlbereich kann eine Intensitätszunahme bei 1738 cm^{-1} (Carboxylgruppe) und bei 1605 cm^{-1} (Alkengruppen) festgestellt werden. Beim Vergleich der Spektren über den Temperaturverlauf fällt eine Besonderheit im Spektrum bei 150 °C auf. Während die Spektren der Proben ab einer Temperatur von 170 °C einander ähneln, zeigt die bei 150 °C hydrothermal hergestellte Probe eine andere Struktur. Im unteren Wellenzahlbereich sind keine Banden zu sehen. Es wurden während der Umsetzung keine Carbonyl- bzw. Alkengruppen gebildet. Die höheren Temperaturen führen zu einem Feststoff mit aromatischen und Carbonylstrukturen. Die Bandenintensität unter den „Hochtemperatur“-Proben ist vergleichbar.

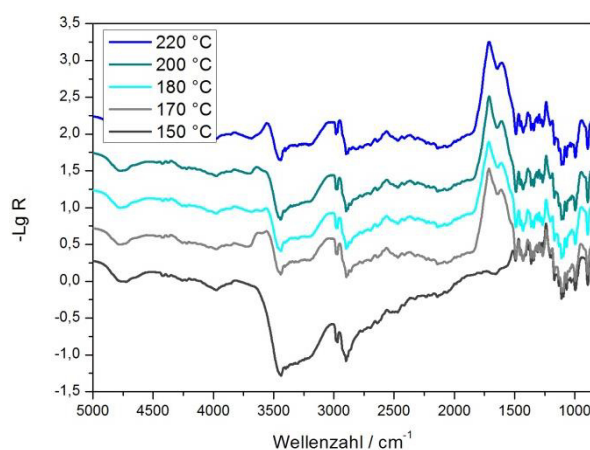


Abbildung 6-38: Differenz-DRIFT-Spektren der HTC Proben mit Cellobiose (10 % (g g^{-1})) als Ausgangsstoff nach einer Reaktionszeit von 20 h mit dem Edukt Cellulose als Referenz.

Wässrige Phase

In Abbildung 6-39 sind die bei der HTC von Cellobiose entstehenden Komponenten in der wässrigen Phase dargestellt. Bei den Säuren dominieren die Ameisen- und Propionsäure. Beide zeigen ein Maximum in der Konzentration jedoch bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Bei den Aldehyden zeigen Glucose und HMF ein Konzentrationsmaximum bei 150 °C. Die Konzentration an Furfural scheint mit höheren Temperaturen zuzunehmen.

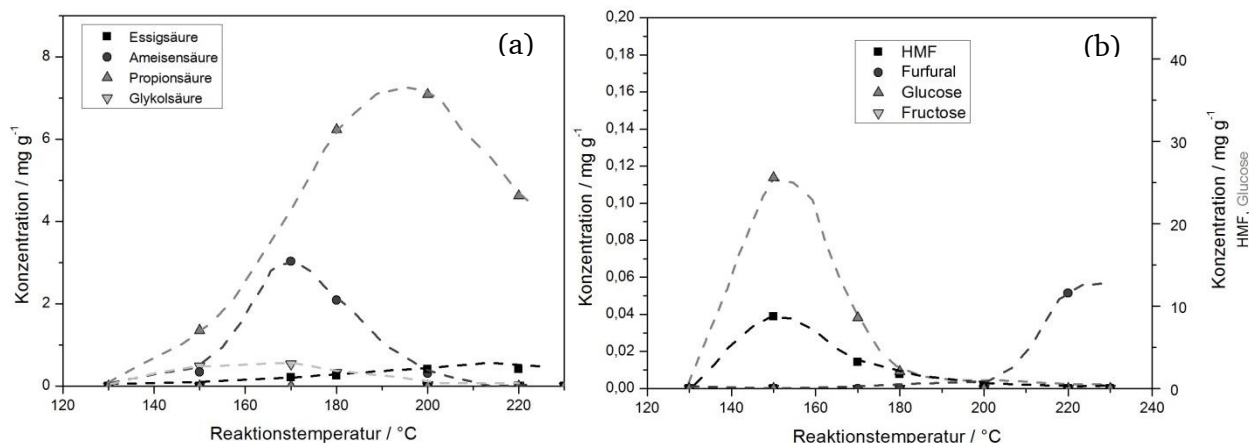


Abbildung 6-39: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Gasphase

Ähnlich wie bei der Umsetzung von Cellulose wird auch bei der HTC von Cellobiose mit zunehmender Temperatur mehr Gas zu Ungunsten von Feststoff gebildet (siehe Abbildung 6-40). Der Anstieg erfolgt stärker mit zunehmender Temperatur. Das entstehende Volumen liegt leicht über den Werten der Cellulose. Die Gaszusammensetzung ist jedoch vergleichbar. Als Hauptkomponente entsteht Kohlenstoffdioxid mit geringen Mengen an Kohlenstoffmonoxid und Methan.

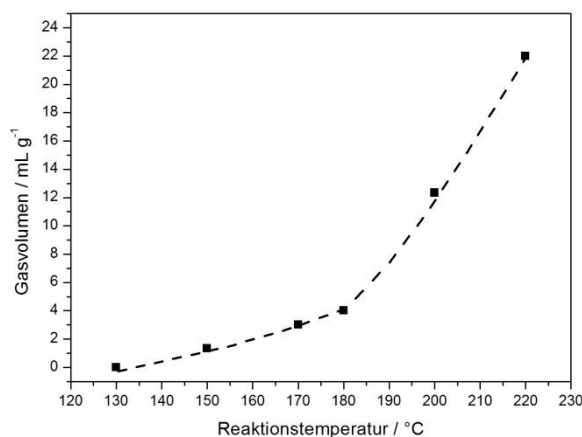


Abbildung 6-40: Bei der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h entstehendes Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

6.3.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Um weitere mechanistische Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf der HTC von Kohlenhydraten zu erlangen, wurden kinetische Messungen mit Cellobiose bei 180, 200 und 220 °C durchgeführt. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Feststoff

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellobiose werden bereits nach 2 h bei allen hier dargestellten Temperaturen hohe Kohlenstoffgehalte von über 65 % (g g^{-1}) erreicht. Dieser wird mit zunehmender Reaktionszeit nur noch geringfügig gesteigert. Auch eine Temperaturerhöhung führt nur zu einem geringen Anstieg des C-Anteils. So kann selbst bei 220 °C nach 20 h nur ein Wert knapp über 70 % (g g^{-1}) erreicht werden.

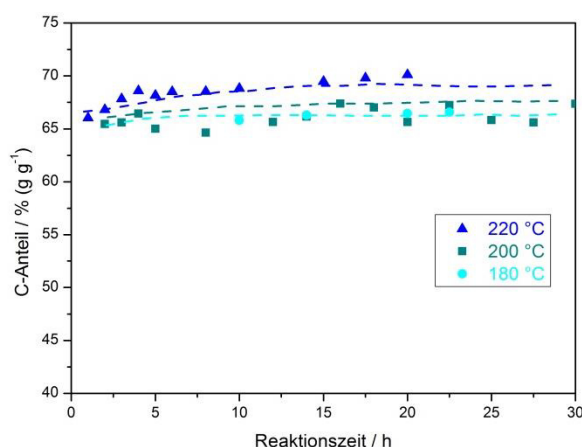


Abbildung 6-41: C-Anteil der durch HTC von Cellobiose ($10 \text{ } (\text{g g}^{-1})$) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Die chemische Struktur des entstehenden Feststoffes zeigt Unterschiede bei verschiedenen Temperaturen. Die Konzentration an OH-Banden nimmt während der Reaktion kontinuierlich ab. Bei höheren Temperaturen findet dies im stärkeren Maß statt. Auffällig ist, dass sich die Abnahme nach einer Reaktionszeit von ca. 20 h nochmals deutlich verstärkt.

Bei der Carbonylschwingung wird bei Umsetzung bei 220 °C zunächst ein starker Anstieg beobachtet. Anschließend nimmt die Konzentration nur mit einer geringeren Steigung weiter zu. Durch Absenkung der Temperatur wird sowohl die Konzentration als auch die Steigung stark vermindert.

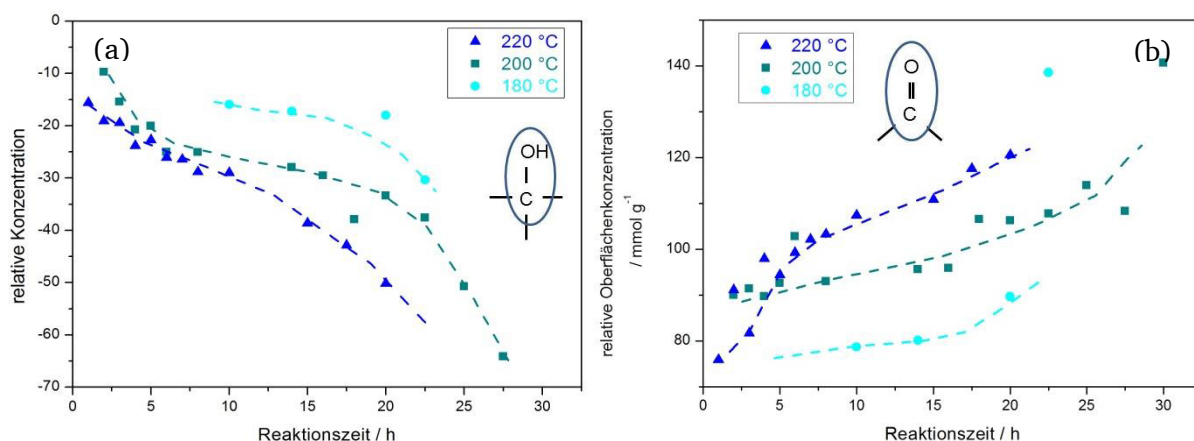


Abbildung 6-42: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellobiose ohne Zusätze. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm⁻¹.

Wässrige Phase

In Abbildung 6-43 sind die wasserlöslichen Komponenten dargestellt. Die beständigen Säuren erreichen bereits in den ersten Stunden ein konstantes Konzentrationsniveau. Besonders Propionsäure wird in hohen Konzentrationen gebildet. Die instabilen Säuren werden nur in geringen Mengen beobachtet. Sie durchlaufen ein Maximum.

Die Konzentrationen an Aldehyden zeigen eine deutliche Abnahme und sind nach ca. 15 h kaum noch nachweisbar.

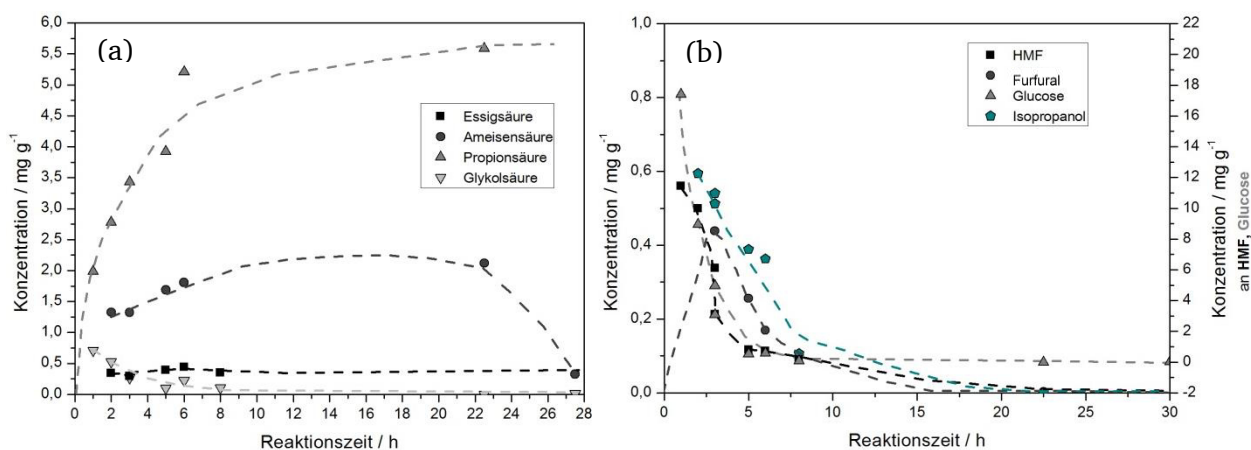


Abbildung 6-43: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C ohne Zusatz.

6.3.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Cellobiose

Im Gegensatz zur Reaktion von Cellulose besitzt die Temperatur bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellobiose nur einen geringen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Dabei stellt sich die Frage, ob der Reaktionsverlauf auch bei Umsetzung unter Zugabe von Zusätzen ebenso wenig von der Temperatur beeinflusst wird. Zudem soll geklärt werden, in wieweit Zusätze die HTC der Cellobiose beeinflussen.

I. Kinetik unter Zusätzen

Im ersten Abschnitt wird der kinetische Verlauf der HTC von Cellobiose unter Zusatz von Essigsäure und Natriumcarbonat vorgestellt.

(a) Zugabe von Essigsäure

Essigsäure beeinflusst die Hydrolyse von Cellulose in sein Glucosemonomer. Dies sollte auch für die Hydrolyse von Cellobiose gelten. Es wird also eine höhere Hydrolyserate und schnellere Umsetzung bei Zugabe von Essigsäure erwartet.

Feststoff

Wie bereits bei der Reaktion ohne Zusätze führt eine Temperaturvariation zwischen 180 und 220 °C kaum zu Unterschieden im Kohlenstoffgehalt. Die Umsetzung bei 180 und 200 °C führt zu nahezu identischen Ergebnissen von über 65 % (g g^{-1}) nach 20 h. Eine Erhöhung auf 220 °C bewirkt eine geringfügige Erhöhung auf 68 % (g g^{-1}) nach 20 h. Die C-Anteile werden bereits nach kurzen Reaktionszeiten erreicht und lassen sich kaum durch längere Zeiten steigern.

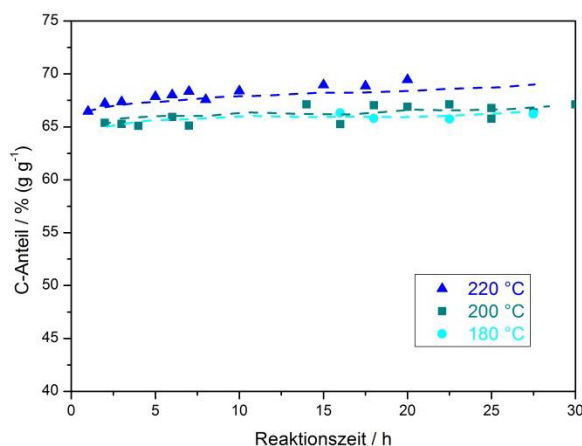


Abbildung 6-44: C-Anteil der durch HTC von Cellobiose (10 g g^{-1}) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** als Zusatz.

Unter Zusatz von Essigsäure sind signifikante Unterschiede der Verläufe des OH-Bandenintegrals mit der Temperatur zu sehen. Bei einer Umsetzung bei 220 °C fällt die Konzentration an OH-Gruppen ab. Bei 200 und auch bei 180 °C wird dieser Rückgang erst bei höheren Reaktionszeiten beobachtet.

Die Konzentration an Carbonylgruppen verläuft zunächst bei allen Temperaturen ähnlich. Erst bei längeren Reaktionszeiten steigt die Menge aber nur bei höheren Temperaturen nochmals an.

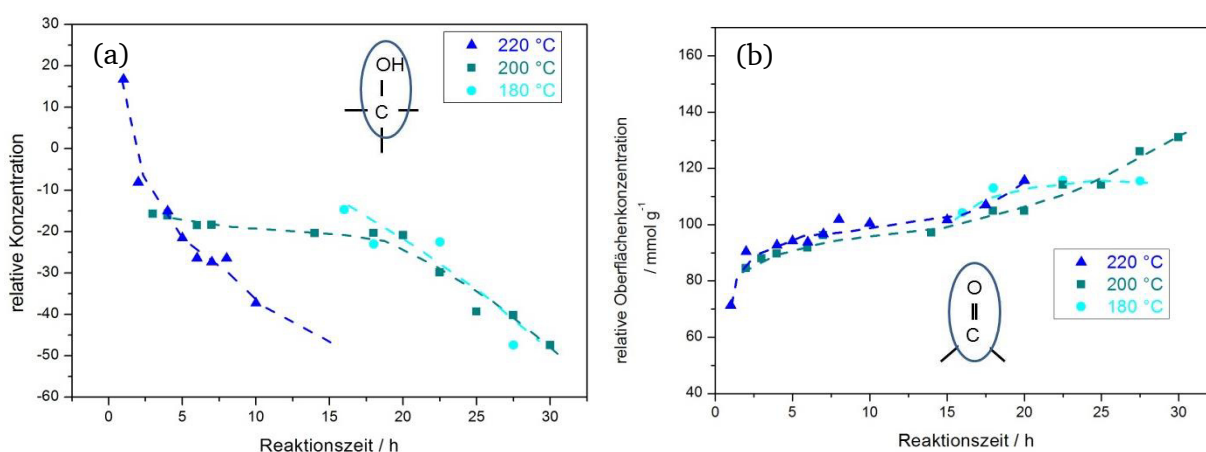


Abbildung 6-45: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellobiose unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Durch Zusatz von Essigsäure verändert sich der Konzentrationsverlauf der wasserlöslichen Komponenten. Essigsäure wird nur in geringen Maßen gebildet. Die Menge an Essigsäure nimmt folglich über die Zugabe hinaus nur leicht zu. Propionsäure hingegen ist die Hauptkomponenten in wässriger Lösung. Die instabilen Säuren durchlaufen bereits nach kurzen Reaktionszeiten ein Maximum.

Bei den Aldehyden fällt die Konzentration an HMF und Glucose sofort nach Reaktionsbeginn ab. Für Isopropanol und Furfural ist dieses zu höheren Zeiten verschoben.

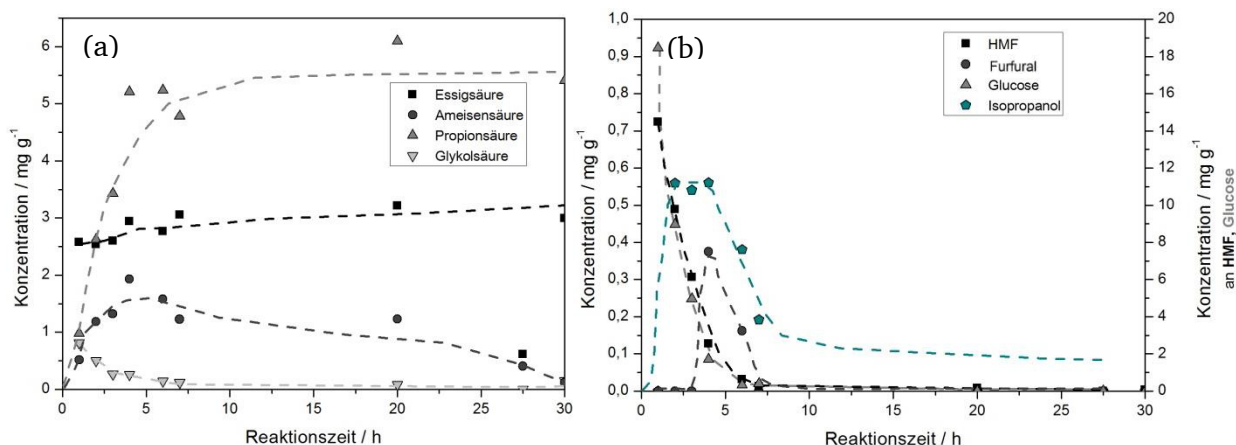


Abbildung 6-46: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)**.

(b) Zugabe von Natriumcarbonat

Die Zugabe von Natriumcarbonat führt zu einem veränderten Reaktionsverlauf bei der HTC von Cellulose. Ob auch die Umsetzung von Cellobiose durch Natriumcarbonat beeinflusst wird, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Feststoff

Auch bei Zusatz von Natriumcarbonat wird bereits nach kurzen Zeiten kaum noch eine Steigerung des Kohlenstoffgehalts erreicht. Auch zwischen den Reaktionstemperaturen zeigen sich nur geringe Unterschiede (zwischen 66 % (g g⁻¹) bei 180 °C und 67 % (g g⁻¹) bei 220 °C jeweils bei 2 h).

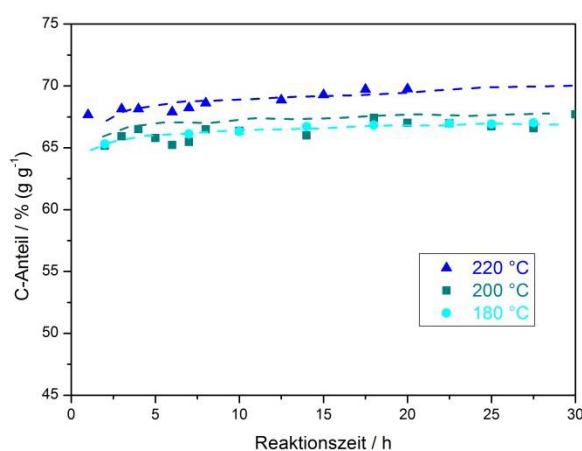


Abbildung 6-47: C-Anteil der durch HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** als Zusatz.

Die strukturellen Veränderungen bei der Umsetzung mit Zusatz von Natriumcarbonat sind in Abbildung 6-48 zu sehen. Bei den OH-Gruppenkonzentrationen ist zunächst kein temperaturbedingter Unterschied zu erkennen. Erst nach längeren Reaktionszeiten nimmt diese bei 220 °C stärker ab als bei den beiden anderen Temperaturen.

Die Konzentration der Carbonylgruppe nimmt bei allen gemessenen Temperaturen zu. Auch nach 20 h ist noch kein stabiles Niveau erreicht. Während sich die Kurven im Verlauf gleichen, sind sie mit zunehmender Temperatur zu höheren Konzentrationen hin verschoben.

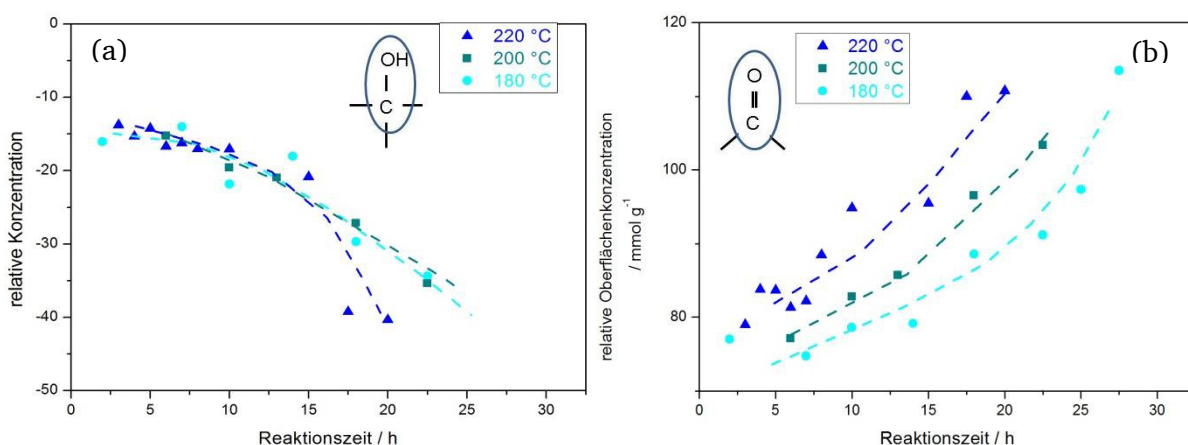


Abbildung 6-48: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellobiose unter Zusatz von **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Mit Natriumcarbonat zeigt sich eine geringe Konzentration der beständigen Säuren. Die Konzentrationen der instabilen Säuren, Ameisensäure und Glykolsäure, besitzen hohe Maxima. Auch sind diese zu kurzen Reaktionszeiten hin verschoben.

Bei den Aldehyden ist ein schneller Konzentrationsabfall bei HMF und Glucose zu erkennen. Neben Glucose entsteht bei Zusatz von Natriumcarbonat auch Fructose. Furfural und Isopropanol zeigen ein Maximum bei höheren Reaktionszeiten.

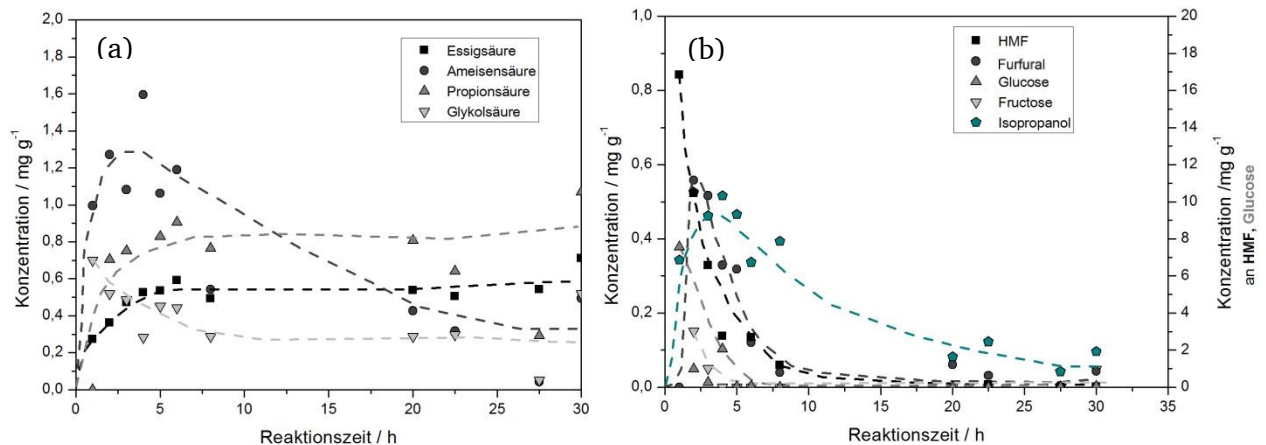


Abbildung 6-49: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C unter Zusatz von Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

II. Vergleich der Zusätze

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose wird vor allem die Hydrolyse in die Monomere durch Zugabe von Säure beeinflusst. Jedoch zeigt sich auch ein geänderter Reaktionsverlauf bei Zusatz von Natriumcarbonat. Um diesen Einfluss im Detail zu untersuchen wird die Wirkung von Zusätzen bei der HTC von Cellobiose analysiert.

(a) Umsetzung bei 180 °C

Eine Reaktionstemperatur von 180 °C ist die Grenze ab der eine Reaktion und Umwandlung von Cellulose in pulverförmige, braunkohleähnliche Feststoffe erhalten wird. Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse aus der HTC von Cellobiose bei 180 °C vorgestellt.

Feststoff

Abbildung 6-50 zeigt den Kohlenstoffgehalt bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellobiose. Ab einer Reaktionszeit von 2 h kann Feststoff isoliert werden (65 % (g g⁻¹)). Weder längere Reaktionszeiten noch Zusätze zeigen einen großen Einfluss.

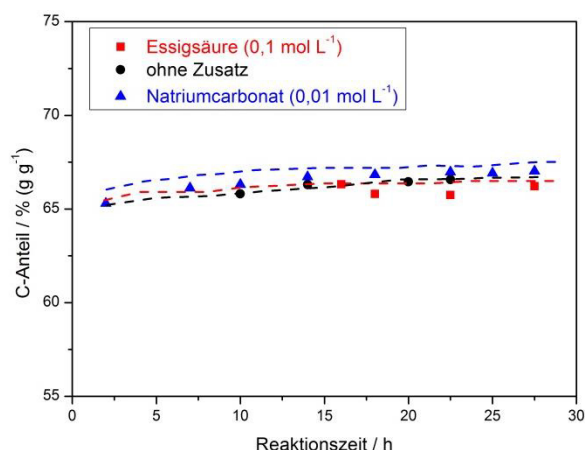


Abbildung 6-50: C-Anteil bei der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Bei 180 °C zeigt sich bei der OH-Bandenintensität ein signifikanter Einfluss der Zusätze. Die Abnahme findet mit höheren pH-Werten bei niedrigeren Reaktionszeiten statt.

Bei der Carbonylgruppe unterscheidet sich der Konzentrationsverlauf mit Essigsäure signifikant von den anderen. Die Konzentration nimmt zu und erreicht ein nahezu konstantes Niveau. Ohne Zusatz und mit Natriumcarbonat gleichen sich die Verläufe und steigen mit zunehmender Reaktionszeit an.

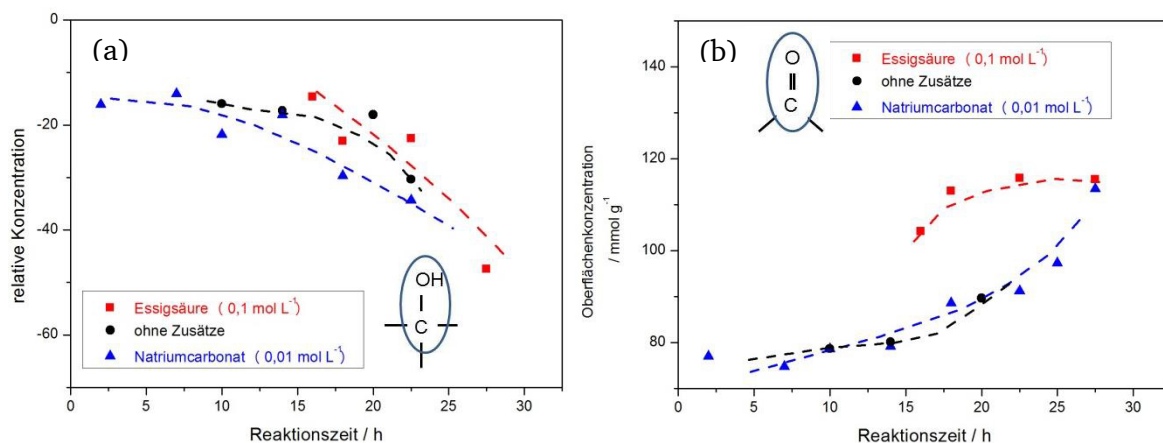


Abbildung 6-51: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) und Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Ein Vergleich der Konzentrationsverläufe ausgewählter Komponenten ist in Abbildung 6-52 dargestellt. Die Konzentrationsverläufe für Propionsäure sind für alle Zusätze ähnlich. Jedoch unterscheiden sich die stationären Niveaus. Die höchste Konzentration entsteht ohne Zusätze. In den Konzentrationen und Verläufen von Ameisensäure zeigen sich keine deutlichen Unterschiede.

Bei den Aldehyden zeigt sich sowohl bei HMF als auch Glucose ein vergleichbarer Konzentrationsverlauf. Die Säure scheint kaum Einfluss auf die Bildung von HMF und Glucose zu haben. Der Zusatz von Natriumcarbonat führt dagegen zu deutlich geringeren Konzentrationen an Glucose. Auch das Maximum in der HMF-Konzentration ist zu höheren Reaktionszeiten (bei ca. 3 h) hin verschoben.

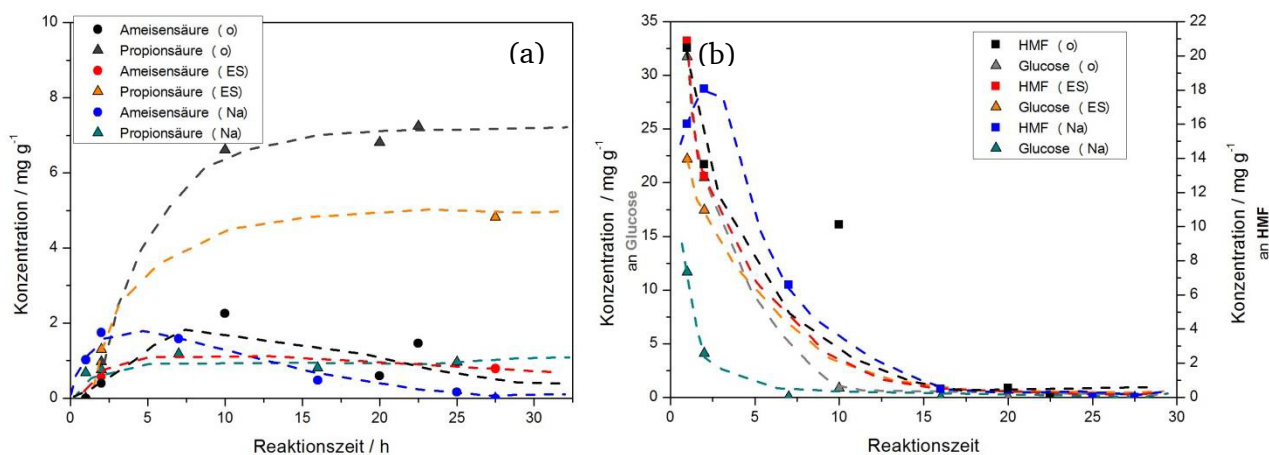


Abbildung 6-52: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(b) Umsetzung bei 200 °C

Die Ergebnisse aus der HTC von Cellobiose bei 200 °C unter Variation der Zusätze werden im Folgenden dargestellt.

Feststoff

Bei 200 °C sind ebenfalls kaum Unterschiede in den Kohlenstoffgehalten bei unterschiedlichen Zusätzen zu sehen (siehe Abbildung 6-53). Selbst mit längerer Reaktionszeit kann der C-Anteil nur wenig erhöht werden. Auch zeigt der Zusatz von Säuren und Basen keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

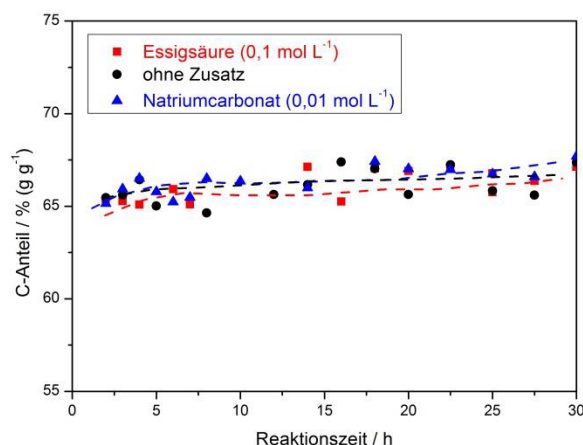


Abbildung 6-53: C-Anteil bei der HTC von Cellobiose (10 g g^{-1}) bei einer Temperatur von $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Zusatz, mit **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** bzw. **Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)**.

Bei einer Temperatur von $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt die Umsetzung ohne Zusätze die schnellste Abnahme des OH-Bandenintegrals. Auch die Probe mit Natriumcarbonat weist geringere Konzentrationen auf als die mit Essigsäure.

Die Konzentration an Carbonylgruppen steigt zunächst wenig. Erst nach längeren Reaktionszeiten zeigt sich ein deutlicher Anstieg. Während sich die Kurven mit Essigsäure und ohne Zusatz im Konzentrationsverlauf gleichen, besitzt die Probe mit Natriumcarbonat deutlich geringere Mengen an Carbonylgruppen.

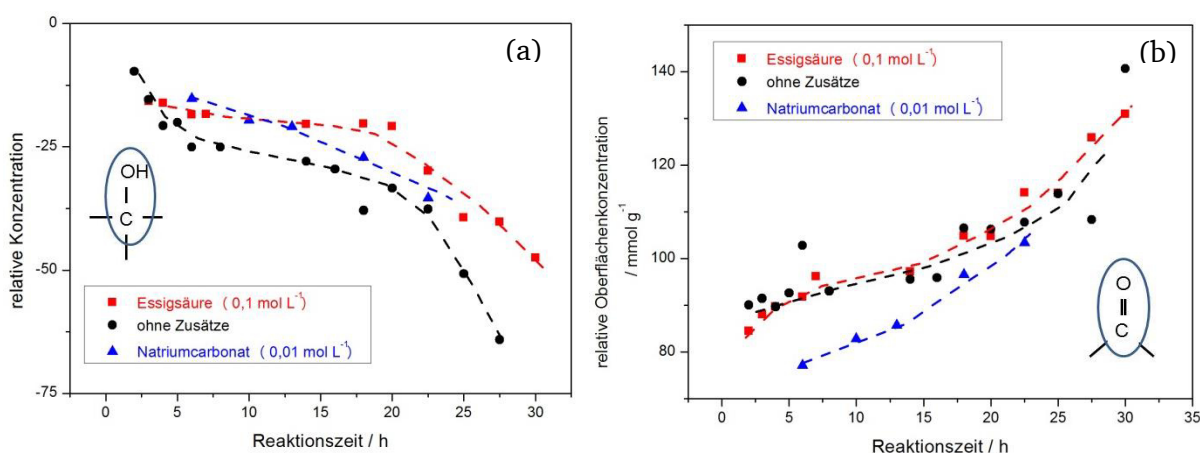


Abbildung 6-54: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose **ohne Zusatz**, mit **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** und **Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)** bei einer Reaktionstemperatur von $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm^{-1} .

Wässrige Phase

Wie schon bei 180 °C sind auch bei 200 °C die Konzentrationsverläufe von Propion- und Ameisensäure bei der Umsetzung ohne Zusatz und mit Essigsäure vergleichbar. Natriumcarbonat-Zusatz führt zu einer deutlich geringeren Propionsäurebildung.

Bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C haben Zusätze kaum Einfluss auf die Aldehydbildung. Auffällig ist die nur geringe Konzentration an Glucose bei Zusatz von Natriumcarbonat.

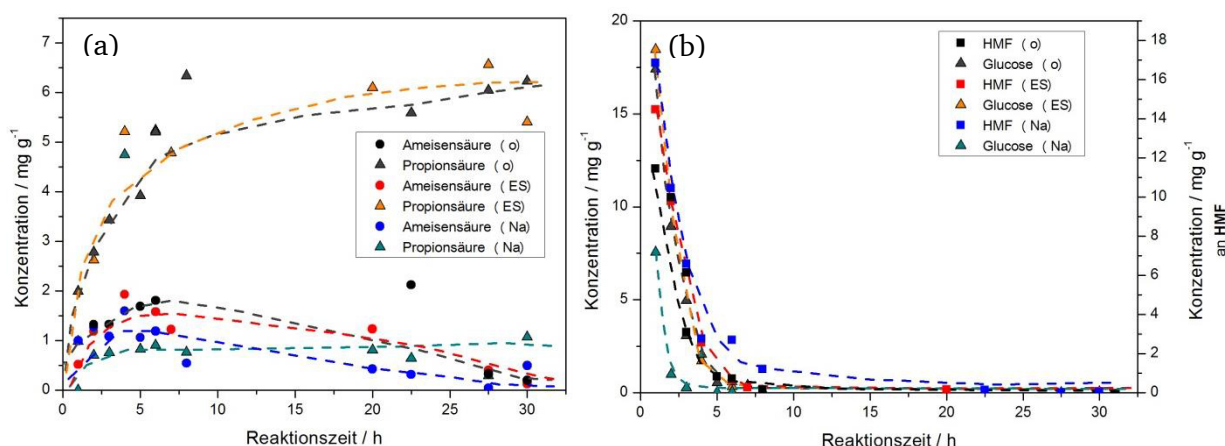


Abbildung 6-55: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(c) Umsetzung bei 220 °C

Bei 220 °C nähern sich die Reaktionsbedingungen zunehmend den Konditionen der Hydrothermalen Verflüssigung an. Bei dieser Temperatur sind folglich vermehrt wasserlösliche Komponenten zu erwarten.

Feststoff

Nach 2 h wird mit allen Zusätzen ein Feststoffanteil über 65 % (g g⁻¹) erhalten. Mit zunehmender Reaktionszeit steigert sich der Kohlenstoffgehalt noch geringfügig auf ca. 68 % (g g⁻¹). Zusätze haben kaum Einfluss.

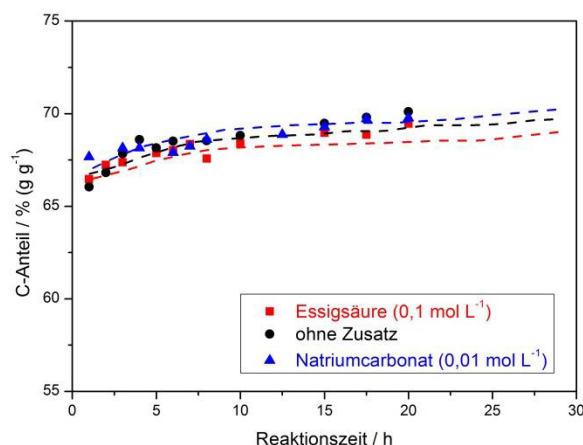


Abbildung 6-56: C-Anteil bei der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 220 °C ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Die OH-Konzentration nimmt mit geringerem pH-Wert am deutlichsten ab. Bemerkenswert ist, dass die Probe zunächst durch die Hydrolyse positive Werte für das Bandenintegral annimmt.

Die Konzentration an Carbonylgruppen ist am höchsten ohne Zusätze. Auch bei der Umsetzung mit Essigsäure entstehen größere Mengen als mit Natriumcarbonat. Letztere zeigt einen nahezu linearen Verlauf der Konzentration mit der Reaktionszeit.

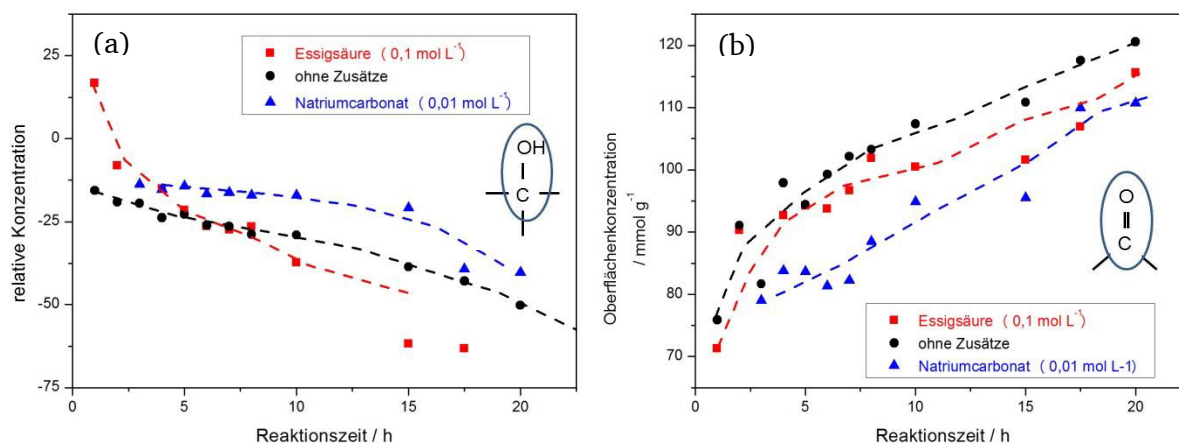


Abbildung 6-57: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Cellulose **ohne Zusatz**, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** und **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carbonylschwingung bei 1600 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer deutlichen Verminderung des Einflusses der Zusätze. Der Unterschied zwischen den Konzentrationsverläufen von Propionsäure ohne Zusatz bzw. mit Essigsäure ist zu vernachlässigen. Natriumcarbonat bewirkt eine geringere Bildung an Propionsäure. Auffällig ist, dass mit höheren Temperaturen mehr Ameisensäure gebildet wird.

Bei den Aldehyden zeigen sich bei 220 °C keine signifikanten Unterschiede im Konzentrationsverlauf. Die Konzentration fällt nach 5 h unter die Nachweisgrenze.

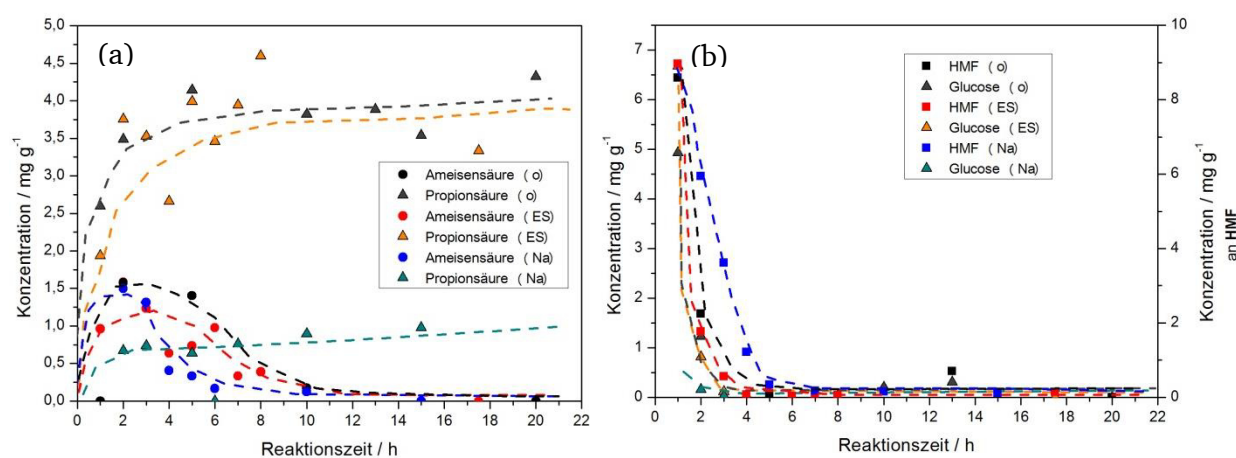


Abbildung 6-58: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellobiose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 220 °C ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** oder **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Die Ergebnisse der HTC von Cellobiose werden im Kapitel Zusammenfassung und Diskussion zusammengestellt, mit denen der anderen Kohlenhydrat-Komponenten verglichen und diskutiert.

6.4. Glucose

Glucose ist die Monomereinheit der Cellulose. Wie in Kapitel 6.2 gezeigt wurde, ist der erste Schritt der HTC von Cellulose die Hydrolyse in kleinere Fragmente. Um die anschließend ablaufenden Prozesse getrennt zu analysieren, wird die hydrothermale Umsetzung von Glucose untersucht. Neben dem Einfluss der Temperatur werden kinetische Messungen mit und ohne Zusatz durchgeführt.

6.4.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Hydrolyse der Cellulose. Um die Bedeutung der Temperatur auf die weitere Umsetzung zu untersuchen, werden die Reaktionsprodukte, Feststoff, wasserlösliche Komponenten und Gasphase bei der Umsetzung von Glucose analysiert.

Feststoff

Glucose ist genau wie Cellobiose sehr gut in Wasser löslich (470 g L^{-1} bei 20°C). Bei Temperaturen unter 170°C ist eine Gelbfärbung und leichte Trübung der Reaktionslösung festzustellen. Feststoff kann jedoch nicht isoliert werden. Ab 170°C bildet sich ein schwarzer feinporöser Feststoff mit einem hohen C-Anteil von über 64% (g g^{-1}). Dieser steigt nahezu linear mit der Temperatur an und lässt sich auf über 70% (g g^{-1}) bei 230°C erhöhen.

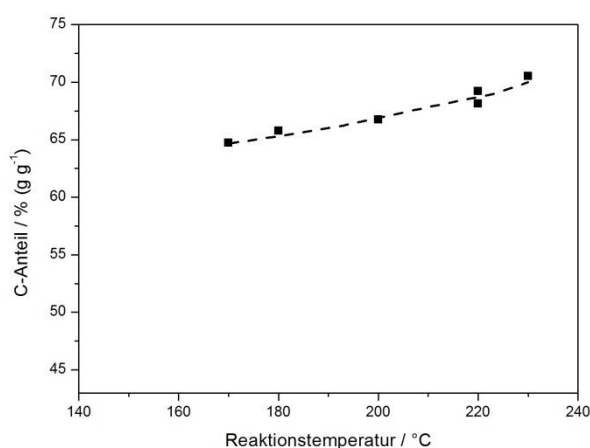


Abbildung 6-59: C-Anteil der durch die HTC von Glucose nach 20 h gebildeten Feststoffe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Tabelle 6-4 zeigt eine Übersicht über die erhaltenen Elementaranalysedaten sowie die Kohlenstoffeffizienzen. Dabei ist zunächst eine Abnahme des Wasserstoffanteils zu beobachten, der bei 180 °C ein Minimum erreicht. Bei Betrachtung der Kohlenstoffeffizienz kann ein Maximum bei 200 °C festgestellt werden. Während bei 170 °C nur ca. ein Drittel im Feststoff gebunden werden kann, wird bei 200 °C fast der gesamte Kohlenstoff im Feststoff fixiert. Bei weiterer Erhöhung findet eine kontinuierliche Abnahme der Kohlenstoffeffizienz statt.

Tabelle 6-4: Übersicht über die erhaltenen Elementaranalysedaten und die Kohlenstoffeffizienz C_{eff} bei der hydrothermalen Umsetzung von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h.

Reaktions- temperatur	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil* / % (g g ⁻¹)	C_{eff} / % (g g ⁻¹)	Formel
Unbehandelte Glucose	0,00	40,63	6,63	52,74	-	C ₆ (H ₂ O) ₆
130	Es konnte kein Feststoff isoliert werden.					
150	Nur sehr geringe Mengen an Feststoff wurden isoliert.					
170	0,00	64,74	4,99	30,27	35,30	C ₁₇ H ₂ (H ₂ O) ₆
180	0,00	65,79	4,77	29,44	96,51	C ₆ H(H ₂ O) ₂
200	0,00	66,74	4,98	28,28	100,01	C ₃ H _{1,6} (H ₂ O)
220	0,00	68,12	4,78	27,10	85,42	C ₂₀ H ₁₅ (H ₂ O) ₆
230	0,00	70,52	5,20	24,28	80,40	C ₄ H _{1,5} (H ₂ O)

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g⁻¹)

Mittels DRIFT-Spektroskopie können die chemischen Veränderungen beobachtet werden (siehe Abbildung 6-60).

Bei 3500 cm⁻¹ findet eine Abnahme der Bandenintensität statt. Diese ist auf den Rückgang von OH-Gruppen durch stattfindende Dehydratisierung zurückzuführen.

Die deutlichsten Veränderungen finden im Bereich zwischen 1800 und 1500 cm⁻¹ statt. Hier kann die Bildung von Carboxyl- (C=O-Schwingungen bei 1700 cm⁻¹) und Alken- (C=C-Schwingungen bei 1600 cm⁻¹) gruppen beobachtet werden. Beim Vergleich der Spektren untereinander fallen kaum Unterschiede der verschiedenen Banden in Lage oder Intensität auf.

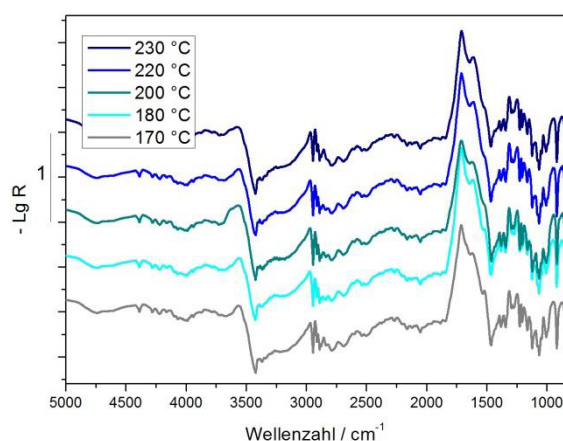


Abbildung 6-60: Differenz-DRIFT-Spektren der HTC Proben mit Glucose (10 % (g g⁻¹)) als Ausgangsstoff nach einer Reaktionszeit von 20 h mit dem Edukt Glucose als Referenz.

Wässrige Phase

Die Hauptkomponenten bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose und Glucose sind identisch. In Abbildung 6-61 (a) ist die Konzentration der wichtigsten Säuren aufgetragen. Im Vergleich zur HTC von Cellulose entstehen vermehrt Säuren, die zu niedrigeren pH-Werten führen.

Die Konzentration an Propionsäure nimmt wie auch bei Cellulose mit steigender Temperatur zu. Daneben entsteht vermehrt Ameisensäure. Die Konzentrationen aller Säuren nehmen mit höherer Temperatur zu.

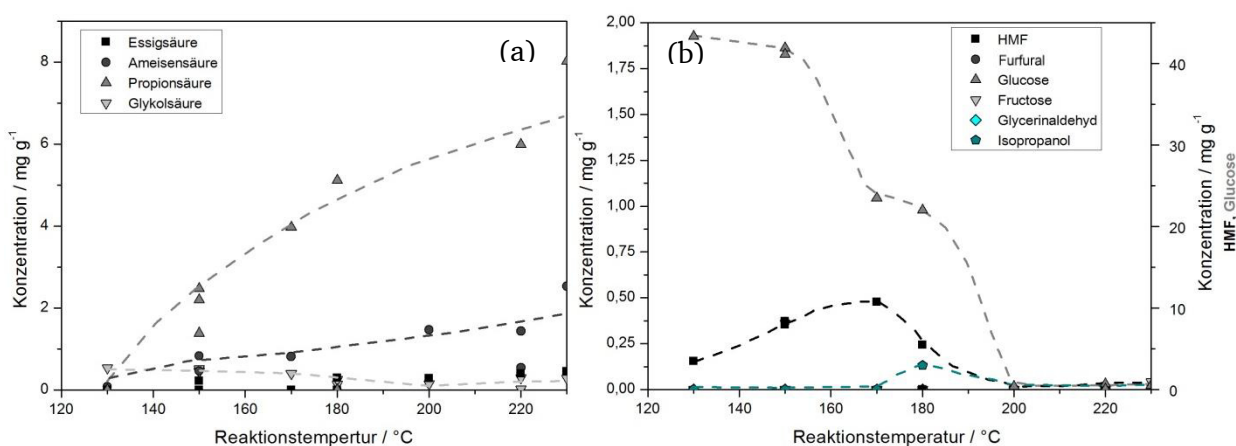


Abbildung 6-61: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Neben Säuren entstehen Aldehyde (siehe Abbildung 6-61 (b)). Dabei handelt es sich wie bei Cellulose um HMF, Furfural und Fructose. Als weitere Komponente wird Isopropanol detektiert. Die Konzentration an Glucose nimmt mit zunehmender Temperatur ab und kann ab 200 °C nur noch in Spuren detektiert werden. HMF besitzt ein hohes Konzentrationsmaximum und reagiert in weiteren Reaktionen wie Zersetzung und Polymerisation ab. Weitere Aldehyde werden nur in Spuren nachgewiesen.

Gasphase

Mit steigender Reaktionstemperatur bilden sich vermehrt Gase. Im Vergleich zur hydrothermalen Umsetzung von Cellulose (22 mL g⁻¹ bei 220 °C) und Cellobiose (22 mL g⁻¹ bei 220 °C) entstehen bei allen Temperaturen deutlich größere Mengen (28 mL g⁻¹ bei 220 °C). Die Erhöhung erfolgt bis 200 °C stark und flacht erst bei höheren Temperaturen ab. Die Gaszusammensetzung zeigt Kohlenstoffdioxid als Hauptkomponente.

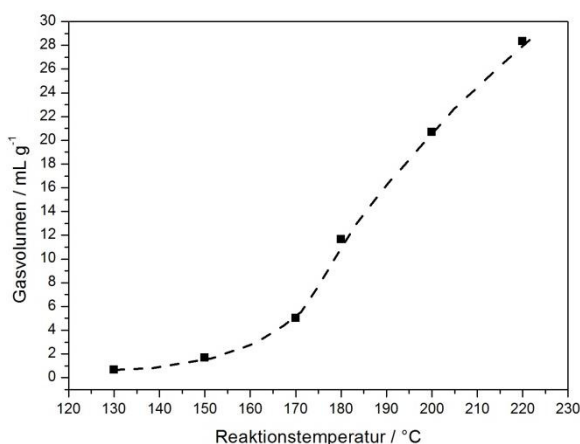


Abbildung 6-62: Bei der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h entstehendes Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

6.4.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Um den genauen Reaktionsverlauf zu verstehen, wurden kinetische Messungen durchgeführt. Im Folgenden werden Feststoff und wässrige Phase getrennt diskutiert.

Feststoff

Abbildung 6-63 zeigt den C-Anteil in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Bereits nach 2 h sind Werte über 65 % (g g⁻¹) erreicht. Diese lassen sich durch längere Reaktionszeiten nahezu

linear auf 66 % (g g^{-1}) steigern. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt einen weiteren Anstieg (bei 220 °C über 69 % (g g^{-1}) bzw. bei 238 °C auf 70 % (g g^{-1})).

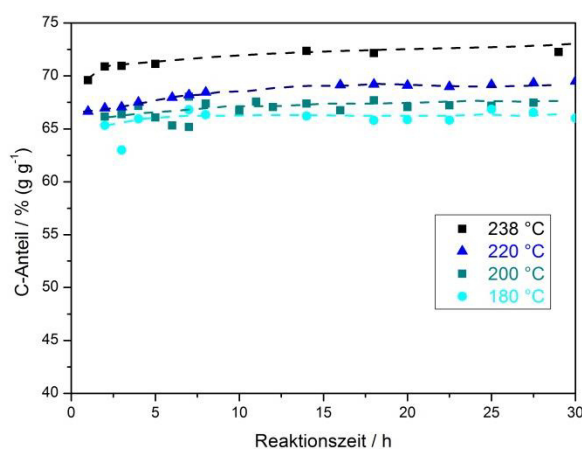


Abbildung 6-63: C-Anteil der durch HTC von Glucose ($10\% (\text{g g}^{-1})$) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Die strukturellen Veränderungen des Feststoffes wurden mittels DRIFTS analysiert und sind in Abbildung 6-64 zu sehen.

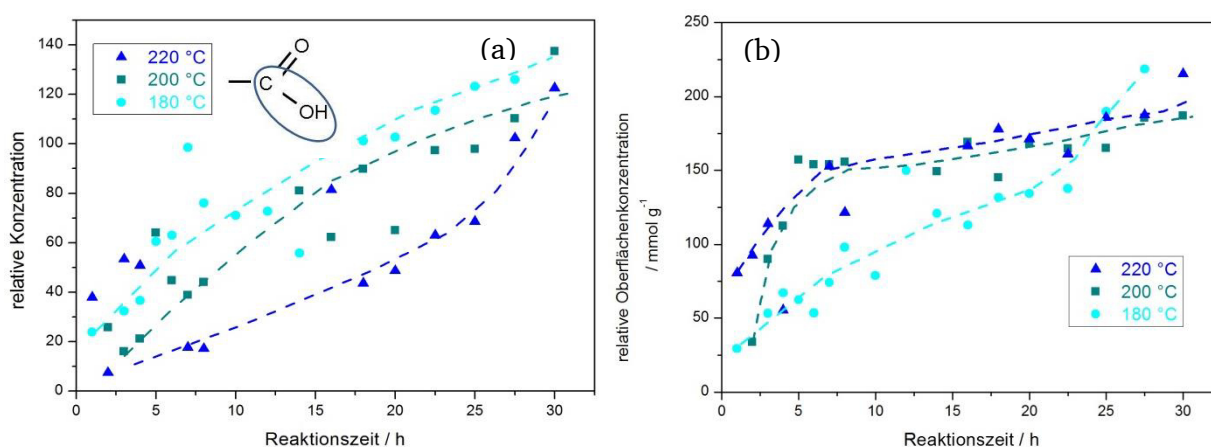


Abbildung 6-64: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Glucose ohne Zusätze. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm^{-1} . Die Linien dienen der optischen Orientierung.

Die Banden bei 3600 cm^{-1} beschreiben dabei deutlich azidere OH-Banden, die z.B. in Konjugation zu einer Doppelbindung oder einem aromatischen System stehen. Diese Bande sind zum einen als Maß für die Azidität des Feststoffes zum anderen aber auch ein Hinweis

auf den Aromatisierungsgrad zu sehen. Zunächst sind deutlich höhere Konzentrationen dieser Gruppen bei niedrigeren Temperaturen erkennbar. Bei 180 und 200 °C steigt das Bandenintegral langsam bis auf ein Plateau an. Bei 220 °C hingegen wird eine starke Erhöhung beobachtet, die jedoch zu höheren Reaktionszeiten verschoben ist.

Ein ähnlich starker Anstieg findet bei der Carboxylgruppe bei 220 und 200 °C statt. Bei niedrigeren Temperaturen (180 °C) zeigt sich hingegen nur eine langsame Erhöhung. Nach längeren Reaktionszeiten übertrifft die Konzentration an Carboxylgruppen bei 180 °C, die bei 200 und 220 °C erhaltenen Werte.

Wässrige Phase

Der kinetische Verlauf der wasserlöslichen Komponenten ist in Abbildung 6-65 dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C erreichen Ameisen- und Essigsäure schon nach einer kurzen Zeit ein konstantes Niveau. Dabei ist bemerkenswert, dass Ameisensäure kein Maximum durchläuft. Die Konzentration an Propionsäure hingegen erreicht erst nach längeren Reaktionszeiten einen konstanten Wert. Es handelt sich folglich um ein stabiles Endprodukt. Der Konzentrationsverlauf von Glykolsäure besitzt ein Maximum.

Die Konzentrationen aller Aldehyde durchlaufen ein Maximum. Auch Isopropanol und Glykolaldehyd werden in höheren Konzentrationen gebildet. Allerdings ist ihr Maximum im Vergleich zu den anderen Aldehyden zu längeren Reaktionszeiten hin verschoben. Bei den Aldehyden handelt es sich um Zwischenprodukte, die im Reaktionsverlauf weiter reagieren bzw. zersetzt werden.

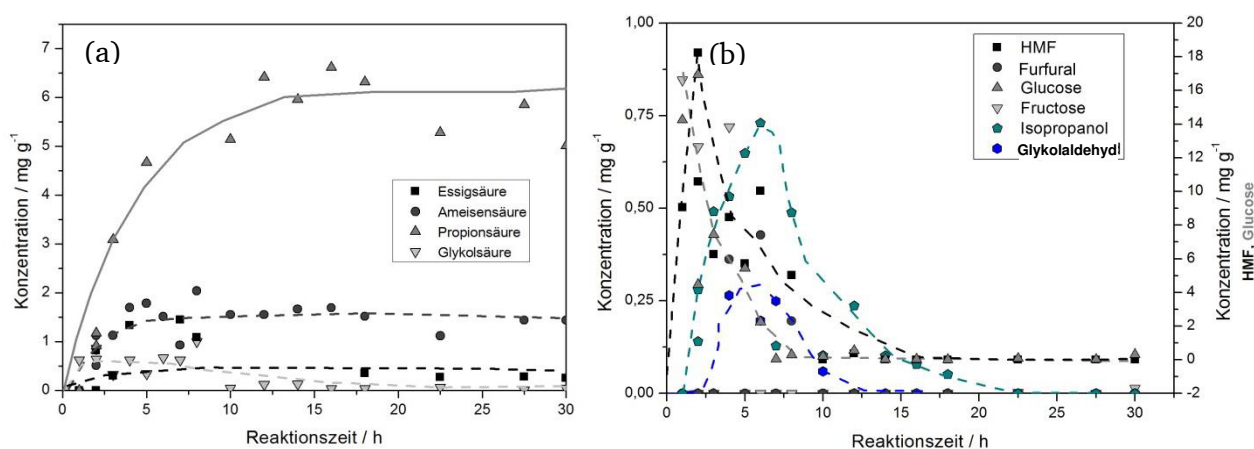


Abbildung 6-65: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz.

6.4.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Glucose

Da bei der HTC von Cellulose die Zugabe von Zusätzen einen großen Einfluss besitzt, ist auch eine Analyse der Wirkung von Zusätzen auf den Reaktionsverlauf von Glucose interessant. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Experimenten mit Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) und Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) vorgestellt. Dabei wird zunächst der kinetische Verlauf unter Zusätzen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht und anschließend die Unterschiede analysiert.

I. Kinetik unter Zusätzen

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt den Einfluss der Zusätze auf die Kinetik der HTC.

(a) Zugabe von Essigsäure

Essigsäure wird in der Literatur als Katalysator beschrieben. Dabei soll vor allem die bei der Cellulose notwendige Hydrolyse beschleunigt werden. Bei der Umsetzung von Glucose ist das nicht mehr nötig. Die durchgeführten Experimente sollen zeigen, ob die Zugabe von Säure weitere Einflüsse besitzt.

Feststoff

Bei Zugabe von Essigsäure kann bei allen Temperaturen bereits nach 2 h ein Feststoff mit Kohlenstoffanteilen über 65 % (g g^{-1}) isoliert werden (siehe Abbildung 6-66). Der C-Gehalt kann bis 200 °C kaum durch längere Reaktionszeiten gesteigert werden. Bei 220 °C wird allerdings nach 30 h ein Anteil von über 69 % (g g^{-1}) erreicht. Eine Erhöhung der Temperatur auf 238 °C bewirkt nochmals eine deutliche Steigerung. Bereits nach 3 h ist ein Wert über 70 % (g g^{-1}) erreicht, der durch Verlängerung der Reaktionszeiten auf über 72 % (g g^{-1}) erhöht wird. Während in den ersten Stunden ein schneller Anstieg erfolgt, erhöht sich der Kohlenstoffanteil anschließend nahezu linear mit der Reaktionszeit.

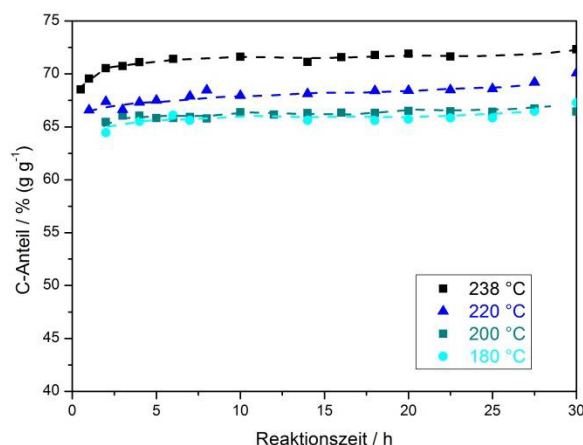


Abbildung 6-66: C-Anteil der durch HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** als Zusatz.

Das OH-Bandenintegral besitzt bei Zusatz von Essigsäure nur eine geringe Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 6-67). Die Konzentration der Carboxylgruppe nimmt bei 180 und 200 °C nur langsam zu. Bei einer Temperatur von 200 °C wird bei längeren Reaktionszeiten nochmals ein deutlicher Anstieg beobachtet.

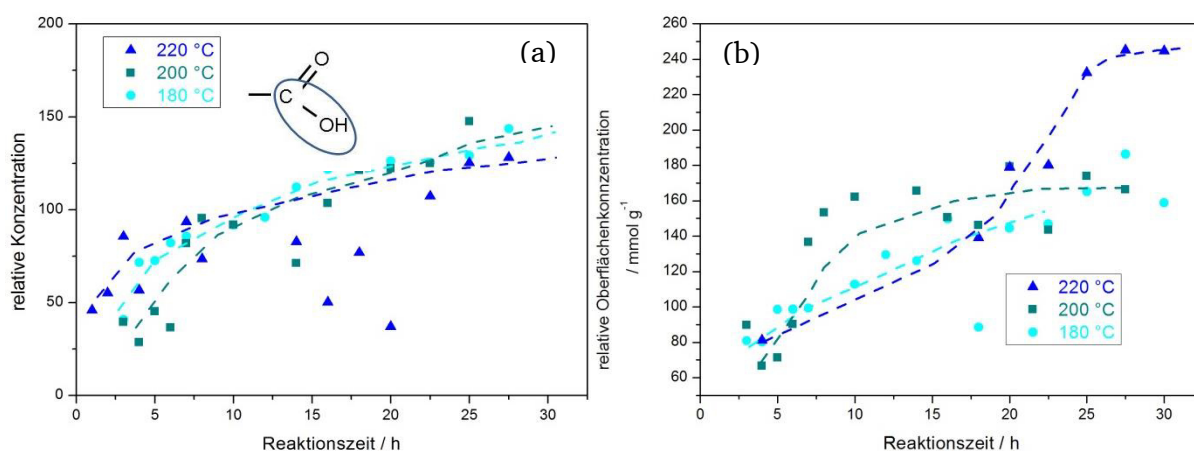


Abbildung 6-67: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Glucose unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Der Konzentrationsverlauf an Säuren mit Essigsäure ähnelt der Reaktion ohne. Propionsäure erreicht bereits nach kurzen Reaktionszeiten ein konstantes Niveau. Die Konzentration an Essigsäure nimmt trotz Zusatz nochmals zu. Die Mengen an Ameisensäure und Milchsäure durchlaufen ein Maximum.

Die Konzentration der Aldehyde durchläuft ein Maximum, das für HMF-Konzentration zu längeren Reaktionszeiten (ca. 5 h) hin verschoben ist. Neben den üblichen Aldehyden wird Isopropanol beobachtet.

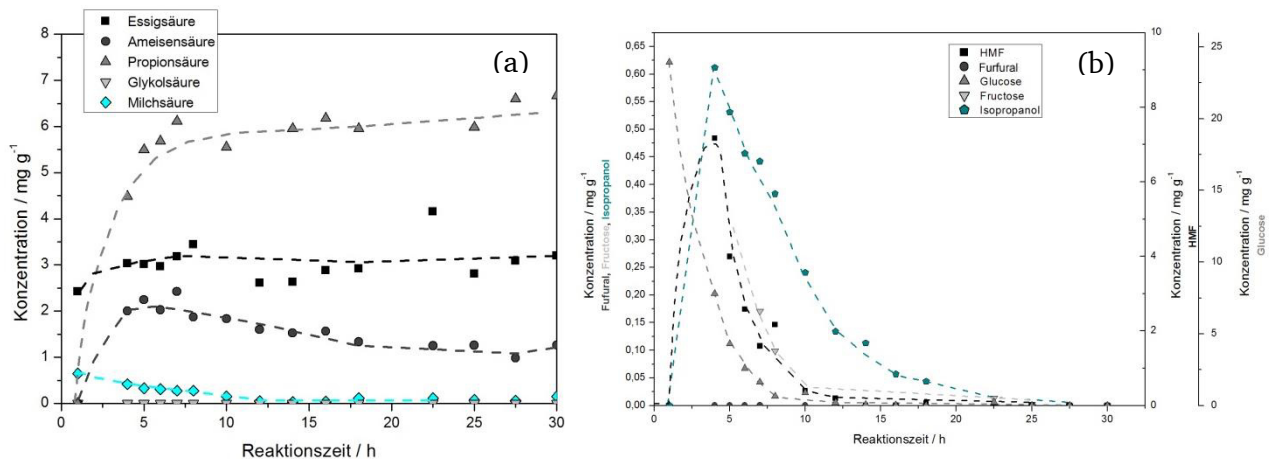


Abbildung 6-68: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** als Zusatz.

(b) Zugabe von Natriumcarbonat

Natriumcarbonat ist ein Zusatz der häufig für die Hydrothermale Verflüssigung verwendet wird. Zudem sind Carbonate meist in realer Biomasse als Salze enthalten. Folglich ist ihr Einfluss auf die HTC von großer Bedeutung, um Rückschlüsse auf die Umsetzung von realer Biomasse ziehen zu können.

Feststoffgehalt

Auch die Umsetzung von Glucose mit Natriumcarbonat als Zusatz führt bereits nach 2 h zu einem Feststoff mit Kohlenstoffanteilen über 65 % (g g⁻¹). Während durch längere Reaktionszeiten kaum eine Steigerung erreicht wird (lineare Zunahme um ca. 2 % (g g⁻¹) nach 30 h), kann durch Temperaturerhöhung der Anteil auf über 73 % (g g⁻¹) bei 238 °C gesteigert werden.

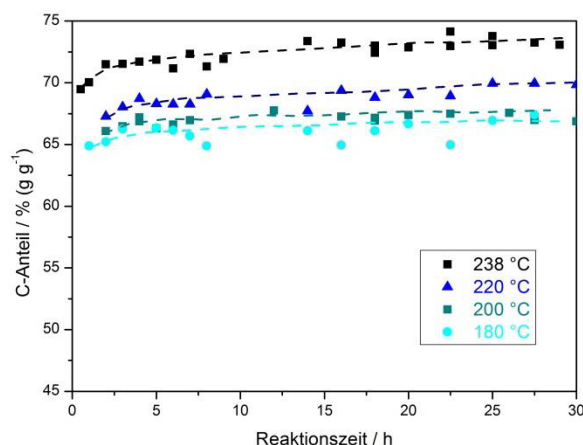


Abbildung 6-69: C-Anteil der durch HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** als Zusatz.

Unter Zusatz von Natriumcarbonat steigt der Anteil an aziden OH-Gruppen (siehe Abbildung 6-70). Mit zunehmender Reaktionstemperatur werden höhere Konzentrationen gebildet. Im Verlauf gleichen sich die Graphen bei den unterschiedlichen Temperaturen.

Die Bildung der Carboxylgruppe zeigt keinen signifikanten Unterschied bei Variation der Temperatur. Zunächst steigt die Konzentration stark an und nimmt dann einen konstanten Wert an. Erst bei höheren Reaktionszeiten erhöht sich die Konzentration nochmals.

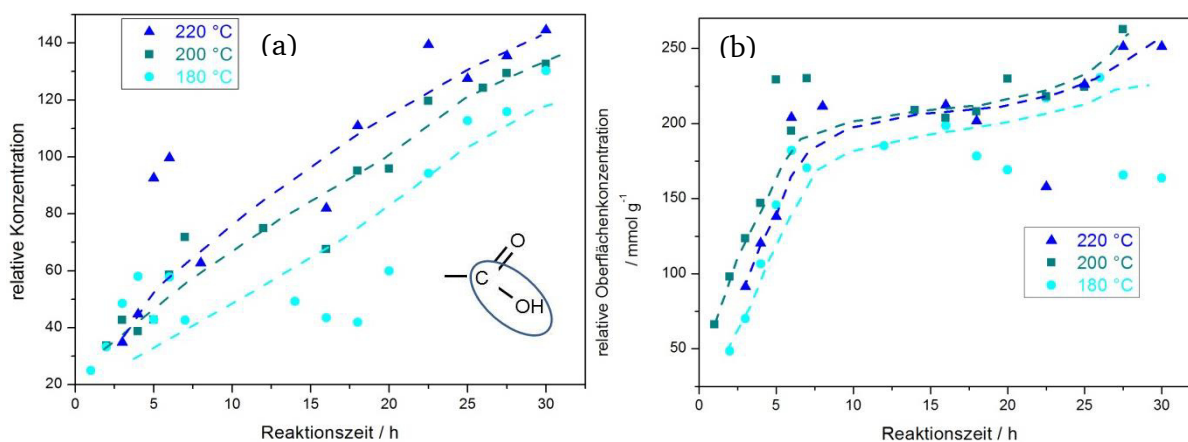


Abbildung 6-70: Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Glucose unter Zusatz von **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Mit Natriumcarbonat wird Ameisen- und Glykolsäure intermediär in hohen Konzentrationen gebildet. Die Konzentrationen an Essig- und Propionsäure erreichen bereits nach kurzer

Reaktionszeit ein konstantes Niveau. Bei allen Aldehyden zeigt sich ein Maximum im Konzentrationsverlauf.

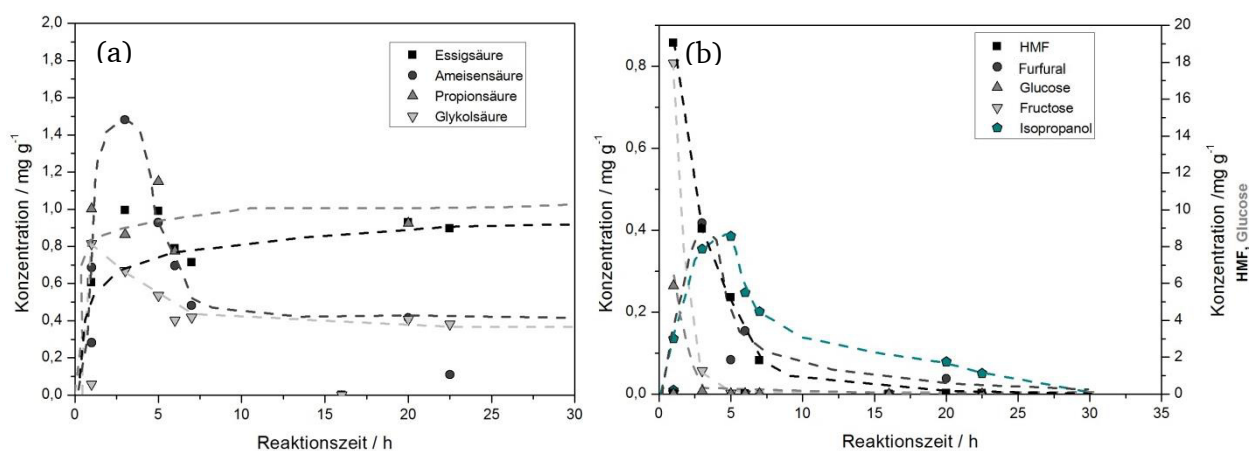


Abbildung 6-71: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C mit Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) als Zusatz.

II. Vergleich der Zusätze

Während bisher der Reaktionsverlauf in Anwesenheit von Zusätzen untersucht worden ist, wird im Folgenden der Einfluss von Zusätzen auf den Mechanismus vorgestellt.

(a) Umsetzung bei 180 °C

Die Umsetzung von Cellulose bei 180 °C verläuft durch die geschwindigkeitsbestimmende Hydrolyse vergleichsweise langsam. Ob die verschiedenen Zusätze Einfluss auf den Reaktionsverlauf besitzen, soll hier analysiert werden.

Feststoff

Zwischen den Ergebnissen mit den verschiedenen Zusätzen sind kaum Unterschiede in den C-Anteilen zu erkennen (siehe Abbildung 6-72). Alle Kohlenstoffgehalte liegen zwischen 65 und 67 % (g g⁻¹). Die Proben mit Essigsäure weisen dabei den geringsten Kohlenstoffanteil auf. Natriumcarbonat hat keinen Einfluss auf die C-Anteile.

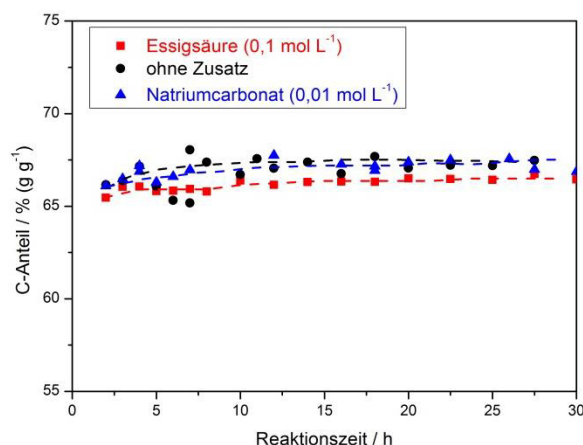


Abbildung 6-72: C-Anteil bei der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Bei einem Vergleich des Bandenintegrals ist erkennbar, dass sich bei niedrigen pH-Werten mehr azide OH-Gruppen bilden. Der Verlauf der Kurven hingegen ähnelt sich.

Der Einfluss von Zusätzen auf die Bildung der Carboxylgruppe ist in Abbildung 6-73 dargestellt. Unter Zusatz von Natriumcarbonat werden die höchsten Konzentrationen gebildet. Ohne Zusatz werden die niedrigsten Mengen beobachtet.

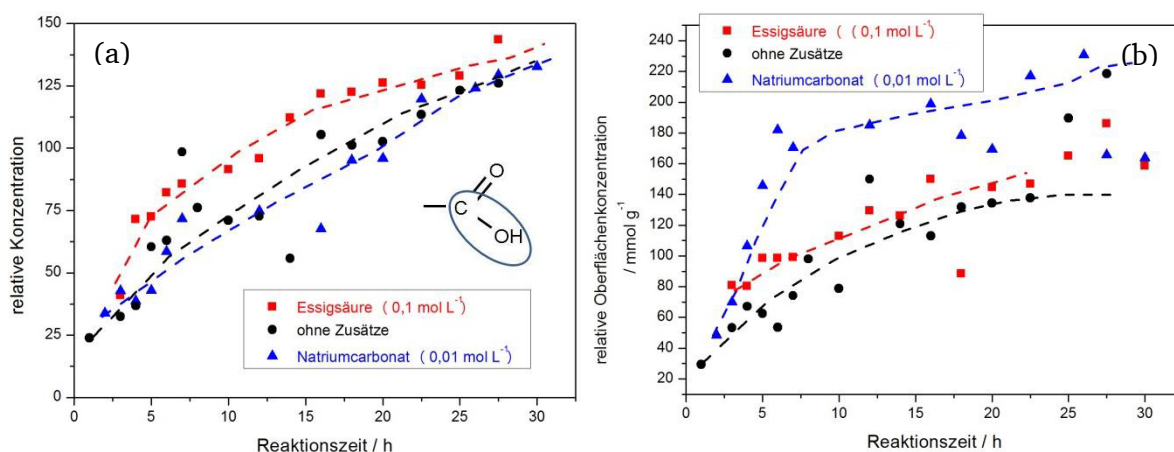


Abbildung 6-73: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Glucose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) und Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Abbildung 6-74 zeigt die Konzentrationsentwicklung der wichtigsten Säuren und Aldehyde bei 180 °C. Der Zusatz von Essigsäure hat keinen Einfluss auf die Bildung von Propionsäure,

während Natriumcarbonat deren Entstehung deutlich reduziert. Ameisensäure erreicht unabhängig vom Zusatz ein Maximum nach ca. 6 h.

HMF zeigt bei allen Zusätzen ein Maximum bei kurzen Reaktionszeiten unterhalb einer Stunde. Dabei werden jedoch deutlich höhere Konzentrationen mit Natriumcarbonat beobachtet. Die Konzentration an Furfural liegt bei Zugabe von Essigsäure unterhalb der Nachweisgrenze. Der Reaktionsverlauf ohne Zusätze führt zu den höchsten Konzentrationen an Furfural.

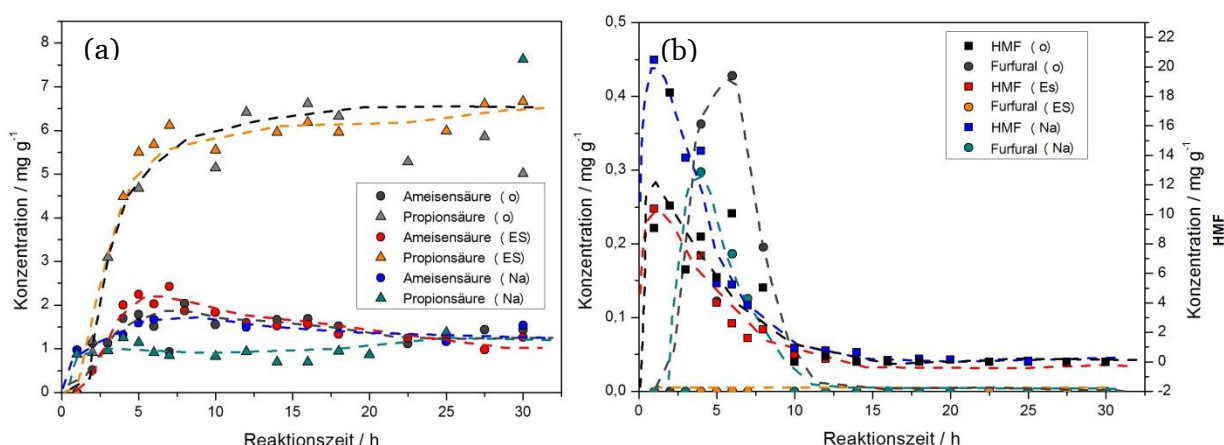


Abbildung 6-74: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(b) Umsetzung bei 200 °C

Die HTC von Biomasse wird meist bei Temperaturen von 200 °C durchgeführt. Der Einfluss von Zusätzen bei dieser Temperatur zur Umsetzung von Glucose wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Feststoff

Auch bei 200 °C liegen alle Kohlenstoffgehalte über 65 % (g g⁻¹) unabhängig von Reaktionszeiten und Zusätzen.

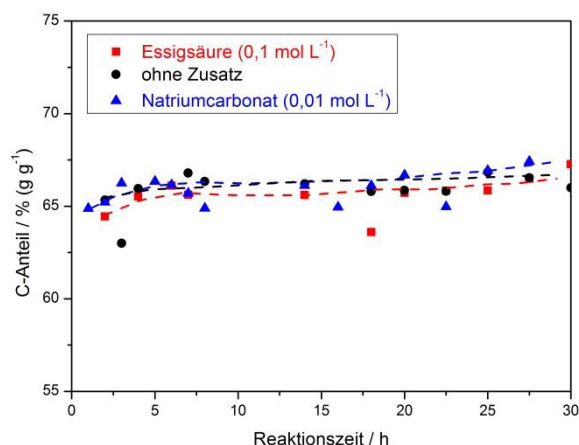


Abbildung 6-75: C-Anteil bei der HTC von Cellulose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Wie bereits bei 180 °C wird bei niedrigeren pH-Werten ein höheres OH-Bandenintegral gebildet. Die Konzentration der Carbonylbanden hingegen zeigt einen genau gegensätzlichen Verlauf. Bei einem höheren pH-Wert werden auch höhere Konzentrationen gebildet. Dabei zeigt der Anstieg nicht nur eine zeitlich verschobene Reaktion, sondern es entstehen auch höhere Konzentrationen mit Natriumcarbonat.

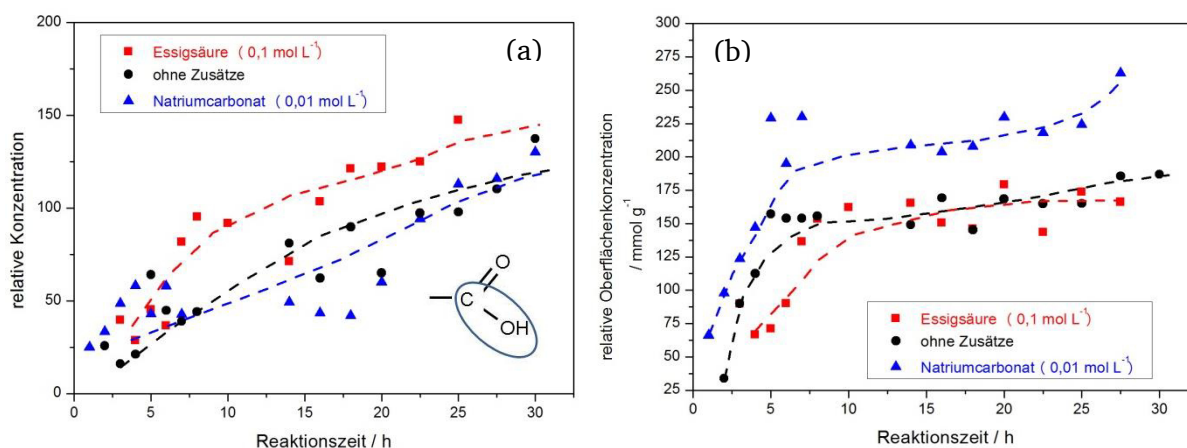


Abbildung 6-76: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Glucose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Wie auch bei 180 °C gleichen sich die Konzentrationsverläufe an Propionsäure ohne und mit Essigsäure, während Natriumcarbonat zu deutlich geringeren Konzentrationen führt. Ameisensäure bildet sich weitestgehend unabhängig von den Zusätzen.

Die Aldehyde werden im Reaktionsverlauf schon bei kurzen Zeiten weiter umgesetzt. Essigsäure scheint diese weitere Umsetzung zu begünstigen, während unter Natriumcarbonat hohe Konzentrationen an HMF und Furfural gemessen werden. Ohne Zusätze reagiert nur Furfural schnell ab. HMF hingegen wird erst bei längeren Reaktionszeiten umgesetzt.

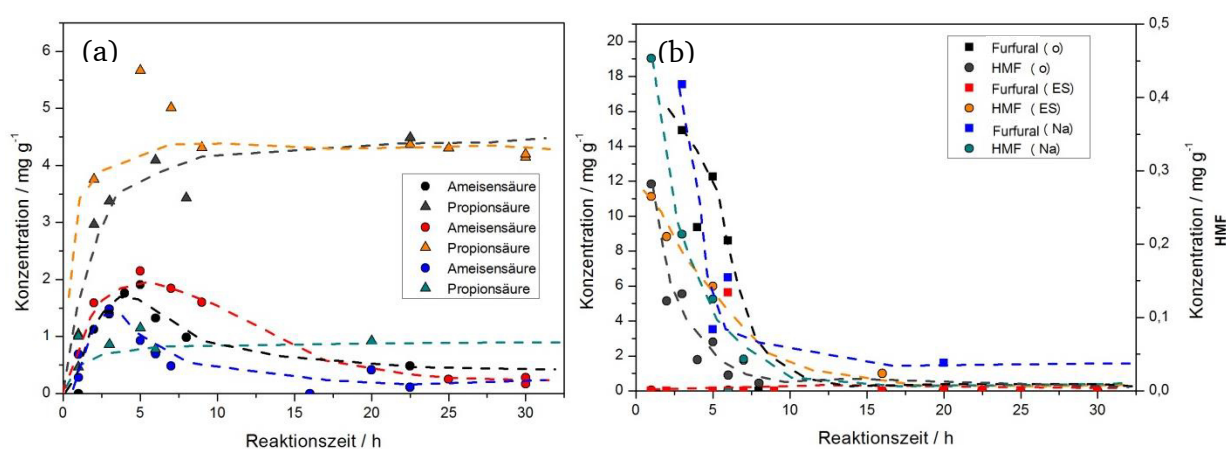


Abbildung 6-77: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(c) Umsetzung bei 220 °C

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Verschiebung des Produktspektrums zu vermehrt wasserlöslichen Komponenten. Analysen des Reaktionsverhaltens bei 220 °C helfen folglich genauere Kenntnisse über den Mechanismus zu gewinnen.

Feststoff

Durch Umsetzung bei 220 °C können unabhängig von den Zusätzen deutlich höhere Kohlenstoffanteile erreicht werden. Jedoch wird mit Natriumcarbonat im gesamten Reaktionsverlauf der größte Kohlenstoffanteil erreicht, während Essigsäure zu den niedrigsten Werten führt.

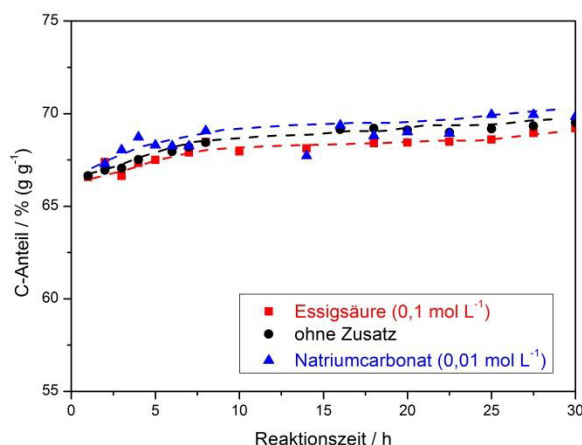


Abbildung 6-78: C-Anteil bei der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 220 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 220 °C zeigt sich eine andere Entwicklung der chemischen Struktur. Mit Essigsäure wird das höchste Bandenintegral der aziden OH-Gruppen beobachtet. Anders als bei 180 und 200 °C werden jedoch auch bei Zusatz von Natriumcarbonat hohe Bandenintegrale erreicht. Ab einer Reaktionszeit von ca. 22 h übersteigt der Wert sogar den von Essigsäure.

Bei der Konzentration der Carboxylgruppe zeigt sich zunächst ein ähnliches Bild wie schon bei 180 und 200 °C. Mit höheren pH-Werten werden höhere Mengen gebildet. Nach einer Reaktionsdauer von 20 h steigt die Konzentration der Carboxylgruppen mit Essigsäure jedoch nochmals deutlich an.

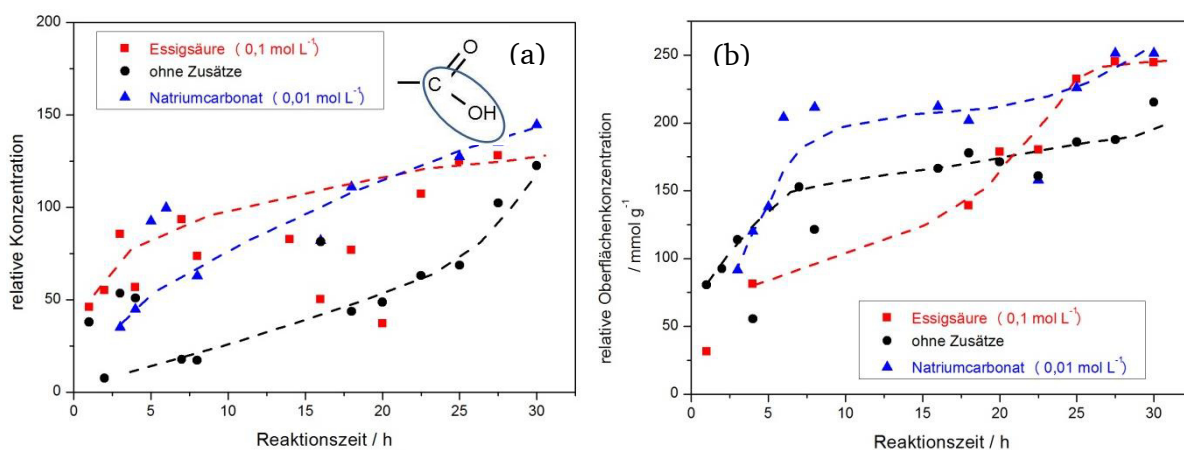


Abbildung 6-79: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Glucose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) und Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Der in Abbildung 6-80 dargestellte Konzentrationsverlauf ähnelt der Entwicklung bei niedrigeren Temperaturen. Bei den Säuren haben die Zusätze nur Einfluss auf die Bildung von Propionsäure. Mit Natriumcarbonat entstehen deutlich geringere Konzentrationen.

Bei den Aldehyden ist ein etwas anderer Verlauf zu erkennen. Essigsäure besitzt keinen Einfluss auf die Bildung von HMF. Natriumcarbonat reduziert das Konzentrationsmaximum und verschiebt es zu höheren Reaktionszeiten. Bei Furfural wird das Maximum mit höheren pH-Werten zu längeren Reaktionszeiten verschoben. Auch die Höhe der Konzentrationsmaxima nehmen ab.

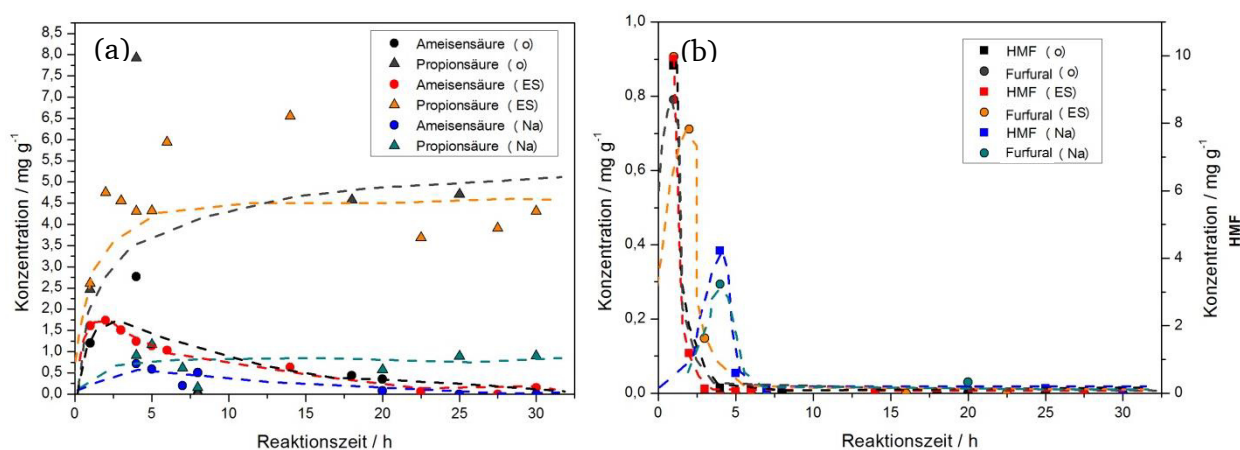


Abbildung 6-80: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 220 °C ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** oder **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

In Kapitel 6.7 werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengetragen und diskutiert. Abschließend werden darauf basierend mechanistische Überlegungen angestellt.

6.5. Fructose

Fructose ist das Strukturisomer der Glucose. Sie gehört nicht wie die Glucose den Aldosen, sondern den Ketosen an, besitzt also eine Ketogruppe. Die Isomerisierung zwischen Glucose und Fructose verläuft nach einer Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung [Spe-58].

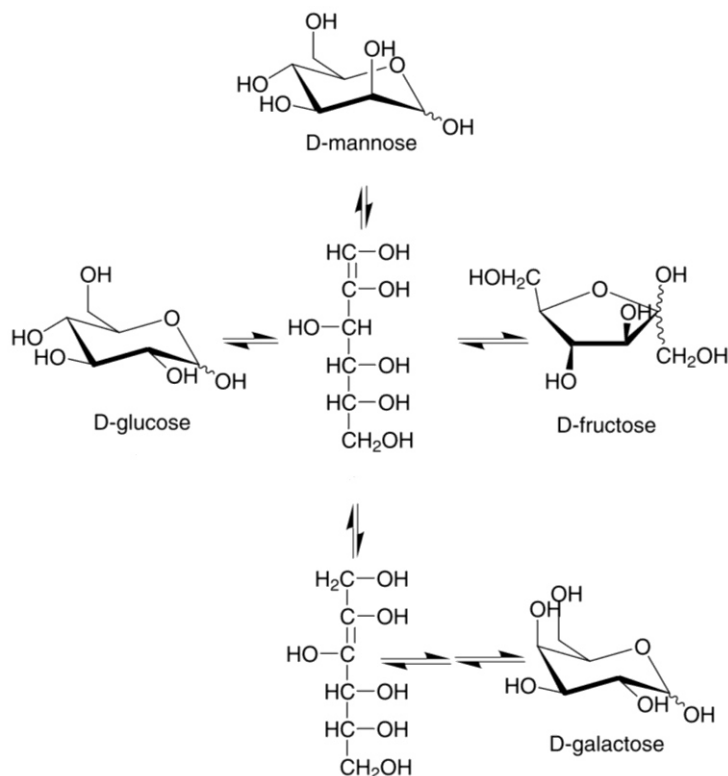


Abbildung 6-81: Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung zur Bildung von Fructose, Mannose und Galactose aus Glucose. Die Komponenten liegen im Gleichgewicht vor und dominieren je nach Reaktionsbedingungen [Sro-04].

Auch Fructose ist in Biomasse oft enthalten, so dass Erkenntnisse über das Umsetzungsverhalten von Fructose große Bedeutung haben. Zudem liegt ein Gleichgewicht zwischen Glucose und Fructose vor, welches sich bei hohen Temperaturen zu Gunsten der Fructose verschiebt.

6.5.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Während die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Cellulose einen erheblichen Einfluss auf die Struktur des Feststoffes hat, gleichen sich die durch die HTC von Glucose gewonnenen Biokohlen stark in ihrer Struktur und ihrem Kohlenstoffgehalt. Eine Betrachtung des Umsetzungsverhaltens von Fructose ist folglich von Interesse.

Feststoff

Bereits bei 130 °C können nach der HTC von Fructose geringe Mengen an Feststoff isoliert werden. Dieser besitzt einen Kohlenstoffanteil von über 62 % (g g^{-1}). Mit zunehmender Temperatur mit (Ausnahme bei 150 °C) werden Kohlen mit höheren C-Anteilen gebildet. Allerdings scheint durch die Steigerung von 200 auf 220 °C keine Erhöhung mehr möglich.

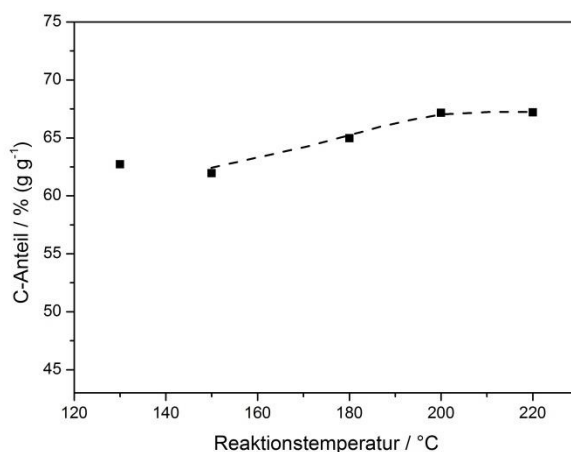


Abbildung 6-82: C-Anteil der durch die HTC von Fructose nach 20 h gebildeten Feststoffe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Tabelle 6-5 stellt eine Übersicht über die Elementaranalysedaten sowie die Kohlenstoffeffizienzen dar.

Tabelle 6-5: Übersicht über die erhaltenen Elementaranalysedaten und die Kohlenstoffeffizienz C_{eff} bei der HTC von Fructose ($10 \text{ } \text{g g}^{-1}$) nach 20 h.

Reaktions-temperatur	N-Anteil / % (g g^{-1})	C-Anteil / % (g g^{-1})	H-Anteil / % (g g^{-1})	O-Anteil* / % (g g^{-1})	C_{eff} / % (g g^{-1})
Unbehandelte Fructose	0,00	40,08	6,64	53,28	-
130	0,00	62,72	4,68	32,60	18,31
150	0,00	61,96	5,01	31,92	29,38
180	0,00	64,97	4,71	30,25	31,87
200	0,00	67,16	4,83	27,99	43,46
220	0,00	67,19	4,81	27,96	47,19

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g^{-1})

Zwar kann ab 130 °C bereits Feststoff isoliert werden, die Kohlenstoffeffizienz ist jedoch bei allen Temperaturen signifikant kleiner als für Glucose (bei 180 °C für Fructose: 31,9 % (g g⁻¹), für Glucose: 96,4 % (g g⁻¹)). Auch ist mit zunehmender Temperatur eine Steigerung zu beobachten, während für Glucose das Maximum in der Kohlenstoffeffizienz bei 200 °C erreicht ist.

Die chemische Struktur der erhaltenen Kohlen ist in den DRIFT-Spektren abzulesen (siehe Abbildung 6-83). Sie sind vergleichbar mit den aus der Umsetzung von Glucose erhaltenen Daten. Im hohen Wellenzahlbereich ist eine Bandenintensitätsabnahme zu sehen, während im niedrigen Bereich bei 1700 cm⁻¹ Intensitäten aufwachsen. Bei Vergleich der Spektren untereinander fallen kleinere Unterschiede auf. So wird bei 130 und 150 °C die Bildung zweier Maxima (bei 1718 cm⁻¹ bzw. 1668 cm⁻¹) beobachtet. Bei höheren Temperaturen verschwindet das Maximum bei 1668 cm⁻¹. Dies deutet auf eine weitere Carbonylgruppe hin, welche während der Reaktion abreagiert.

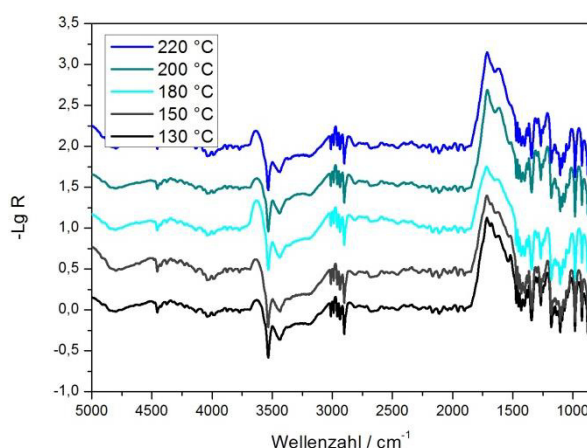


Abbildung 6-83: Differenz-DRIFT-Spektren der durch HTC erhaltenen Proben mit Fructose (10 % (g g⁻¹)) als Ausgangsstoff nach einer Reaktionszeit von 20 h mit dem Edukt Fructose als Referenz.

Wässrige Phase

Die entstehenden Komponenten bei der Hydrothermalen Umsetzung von Fructose gleichen den Substanzen, welche bei der Umsetzung der anderen Kohlenhydrate gebildet werden.

In Abbildung 6-84 (a) ist eine Übersicht über die entstehenden Säuren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Auch bei Fructose wird Propionsäure als Hauptkomponente gebildet. Ihre Konzentration steigt bei Erhöhung der Reaktionstemperatur. Im Gegensatz dazu sinkt die Konzentration an Ameisensäure mit zunehmender Temperatur, was auf ihre Zersetzung zurückzuführen ist. Bei Umsetzung von Glucose wird kaum

Ameisensäure detektiert, was auf eine rasche Zersetzung oder geringere Bildung zurückzuführen ist.

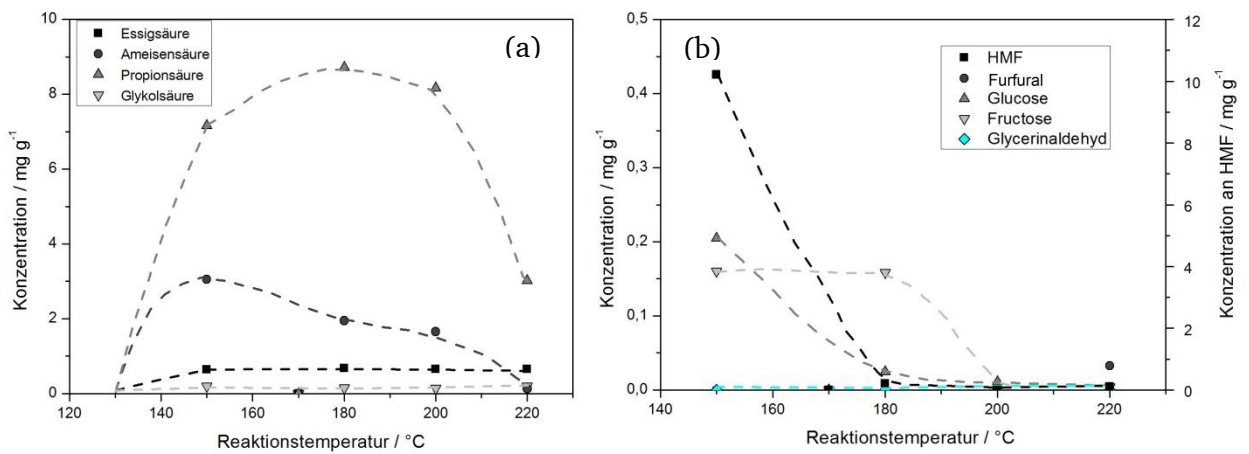


Abbildung 6-84: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Die entstehenden Aldehyde sind in Abbildung 6-84 (b) dargestellt. Als Hauptprodukt entsteht HMF, das jedoch bei über 170 °C abreagiert und dann nicht mehr nachweisbar ist. Ähnliches gilt für Glucose und Fructose, die bei höheren Reaktionstemperaturen nicht mehr beobachtet werden.

Gasphase

Fructose bildet die größte Menge an Gasen bei der HTC der hier untersuchten Kohlenhydrate. Bei 220 °C werden 29 mL g⁻¹ Gas gebildet (vgl. 28 mL g⁻¹ bei Glucose). Das Gasvolumen, hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, steigt mit der Temperatur kontinuierlich an.

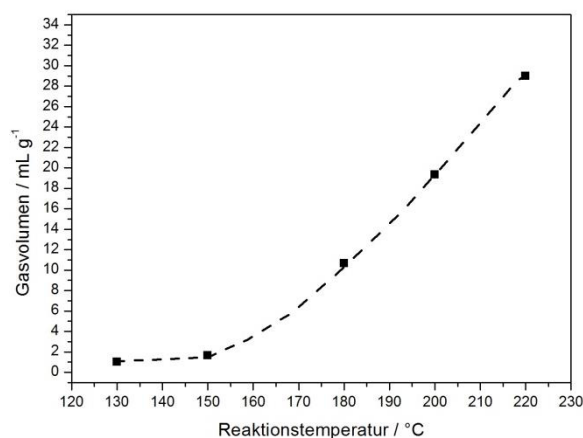


Abbildung 6-85: Bei der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h entstehendes spezifisches Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

6.5.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Um genauere Erkenntnisse über die HTC zu erhalten, werden kinetische Messungen mit Fructose bei Temperaturen zwischen 180 und 220 °C durchgeführt.

Feststoff

Bei der HTC von Fructose wird schon nach 2 h bei allen hier dargestellten Temperaturen ein Kohlenstoffgehalt von über 65 % (g g^{-1}) erhalten, der sich auch mit zunehmender Reaktionszeit nur noch minimal steigert. Eine Erhöhung der Temperatur auf 220 °C bewirkt eine Zunahme des C-Anteils auf 68 % (g g^{-1}) nach 20 h.

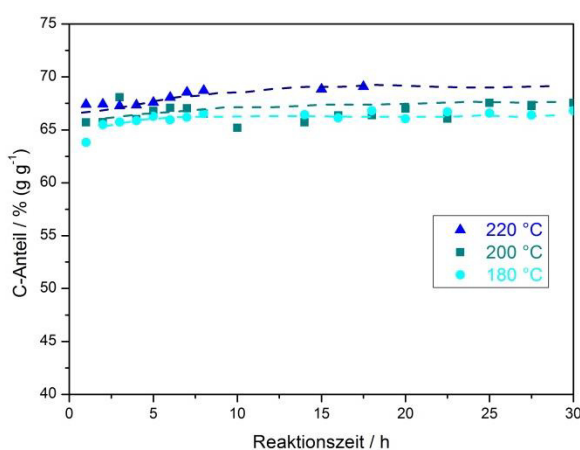


Abbildung 6-86: C-Anteil der durch HTC von Fructose (10 % (g g^{-1})) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Die Veränderungen der chemischen Struktur wurden mittels DRIFTS analysiert (siehe Abbildung 6-87). Wie schon bei der Umsetzung von Glucose werden bei der HTC geringere Konzentrationen an aziden OH-Gruppe mit zunehmender Temperatur beobachtet. Alle Graphen zeigen einen kleinen Anstieg mit der Reaktionszeit.

Bei der Carboxylgruppe ist ebenso ein kontinuierlicher, langsamer Anstieg zu erkennen, jedoch wird hier mit höheren Temperaturen auch eine größere Konzentration erreicht.

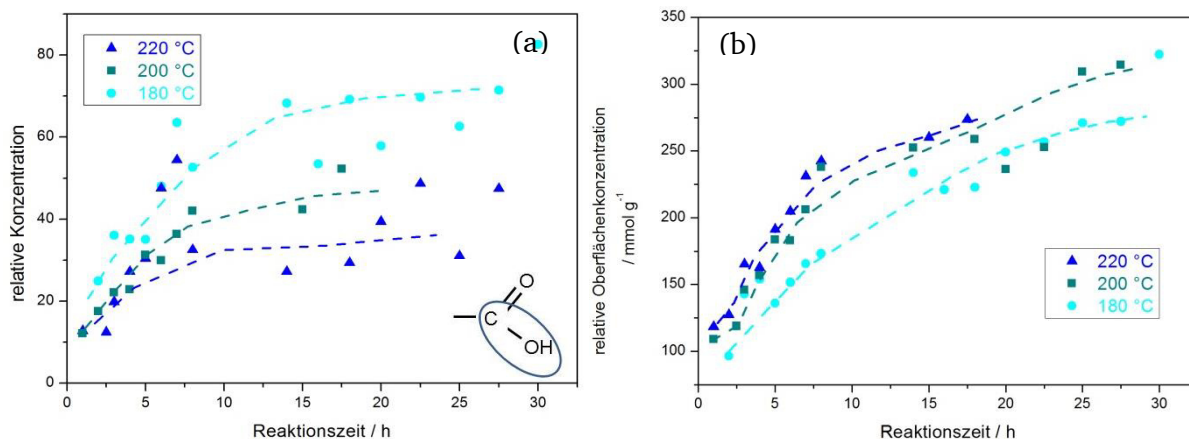


Abbildung 6-87: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Fructose ohne Zusätze. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwungung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Die kinetische Entwicklung der wasserlöslichen Komponenten ist in Abbildung 6-88 dargestellt. Bei den Säuren bildet sich Propionsäure als Hauptprodukt. Sie steigt bereits in den ersten Stunden der Reaktion auf ein konstantes Niveau an. Der Konzentrationsverlauf von Essig- und Glykolsäure ähnelt diesem, jedoch auf deutlich niedrigerem Level. Ameisensäure erreicht an seinem Maximum den zweithöchsten Wert.

Bei den Aldehyden dominiert HMF mit einem hohen Maximum nach ca. 2 h. Auch die meisten anderen Komponenten wie Furfural und Isopropanol durchlaufen bei geringen Reaktionszeiten ein Maximum. Fructose nimmt schnell an Konzentration ab. Die Menge an Glucose liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

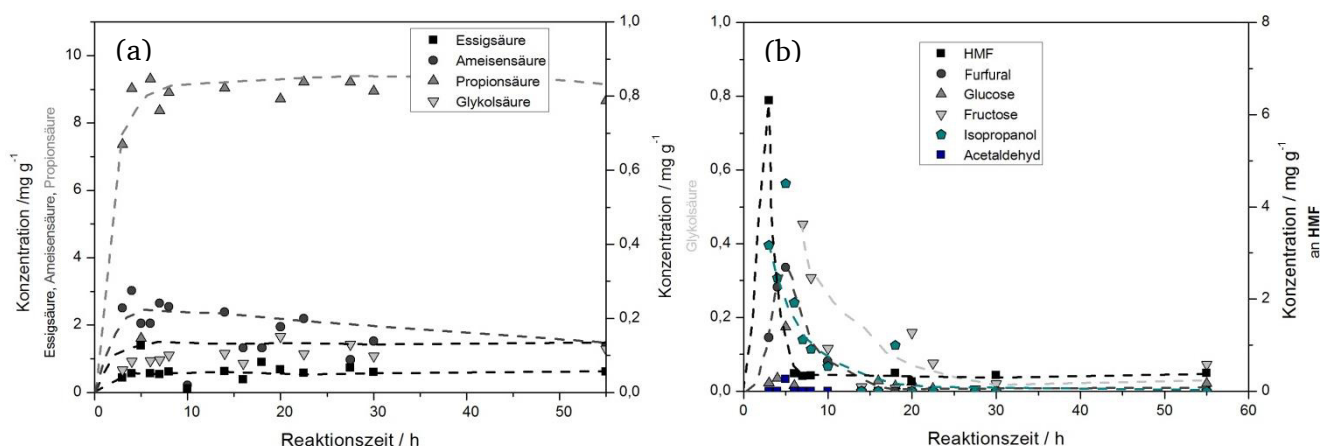


Abbildung 6-88: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz.

6.5.3. Einfluss von Zusätzen auf die HTC von Fructose

Neben den verschiedenen Stoffgruppen enthält reale Biomasse nicht vernachlässigbare Mengen an Salzen und Säuren. Um das Verhalten bei der Umsetzung von realer Biomasse voraussagen zu können, sind folglich Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Modellbiomassen unter Zusatz von Natriumcarbonat und Essigsäure notwendig. Zunächst werden die kinetischen Messungen mit Zusätzen vorgestellt. Anschließend werden die Unterschiede zwischen den Reaktionsverläufen diskutiert.

I. Kinetik unter Zusätzen

Die kinetischen Messungen unter Zusätzen werden im Folgenden vorgestellt.

(a) Zugabe von Essigsäure

Gerade Fermentationsrückstände enthalten oft größere Säuremengen. In diesen Abschnitt wird der Einfluss von Essigsäure auf die Umsetzung von Fructose analysiert.

Feststoff

Die Umsetzung von Fructose zur Kohle erfolgt ebenso wie bei Glucose schnell. Nach 2 h werden Feststoffe mit Kohlenstoffgehalten über 65 % (g g^{-1}) erzeugt. Mit zunehmender Reaktionszeit ist bei allen Temperaturen nur noch eine geringe Steigerung von ca. 2 % (g g^{-1}) möglich. Eine Erhöhung der Temperatur auf 220 °C führt z.B. nur zu einer Erhöhung auf über 67 % (g g^{-1}) nach 20 h.

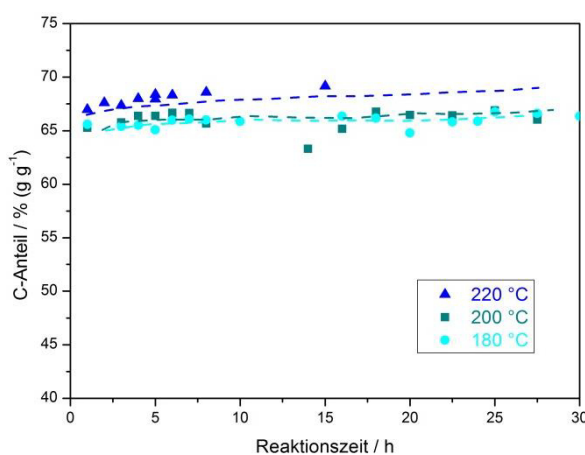


Abbildung 6-89: C-Anteil der durch HTC von Fructose (10 g g^{-1}) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** als Zusatz.

Abbildung 6-90 zeigt die Veränderungen der chemischen Struktur bei der HTC von Fructose in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Beim Vergleich des OH-Bandenintegrals der Proben bei 180 und 220 °C zeigen sich vergleichbare Ergebnisse wie bei der Umsetzung ohne Zusätze. Das Bandenintegral der Probe bei 180 °C ist deutlich höher als bei 220 °C. Durch HTC bei 200 °C erreichen die aziden OH-Banden zunächst nur eine geringe Konzentration; sie steigen jedoch rasch an und nehmen den höchsten Wert an.

Die Konzentration der Carboxylgruppe zeigt bei Zusatz von Essigsäure einen ähnlichen Verlauf wie ohne Zusätze. Mit zunehmender Temperatur werden höhere Konzentrationen gebildet. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen 180 und 200 °C. Jedoch steigt die Konzentration bei 180 °C nach längeren Reaktionszeiten signifikant an.

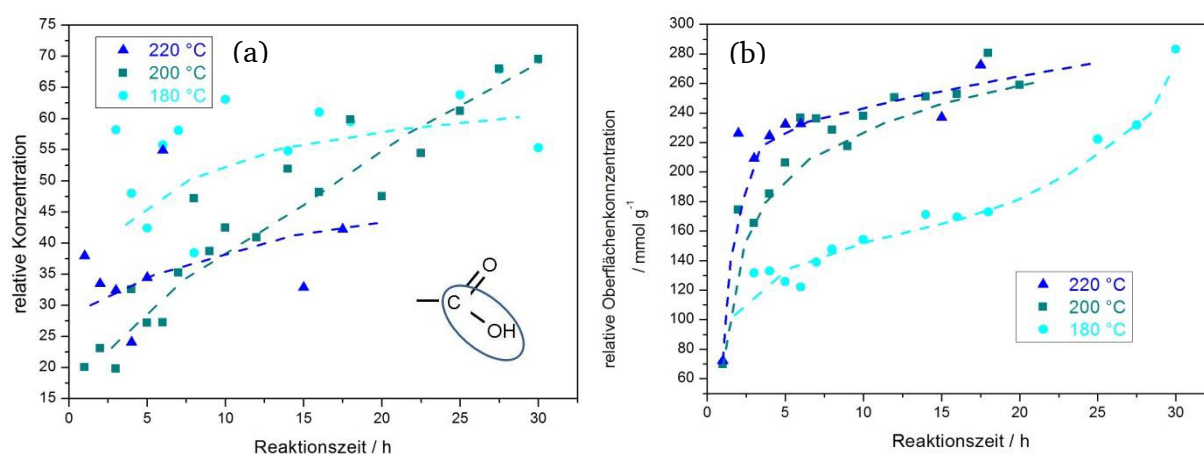


Abbildung 6-90: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Fructose unter Zusatz von **Essigsäure** ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm^{-1} .

Wässrige Phase

Bei den Säuren liegt die Propionsäure in den höchsten Konzentrationen vor. Im Gegensatz zur Versuchsdurchführung ohne Zusätze steigt sie vergleichsweise langsam an und erreicht selbst nach 50 h nur annähernd ein konstantes Niveau. Ameisensäure zeigt, wie auch schon in der Reaktion ohne Zusätze, ein Konzentrationsmaximum. Glykol- und Milchsäure liegen in geringen und konstanten Konzentrationen vor.

Aldehyde sind nach 10 h kaum noch nachweisbar. Sie reagieren schnell ab. Als Hauptkomponente wird HMF gebildet. Fructose hingegen wird bereits nach 2 h kaum noch detektiert.

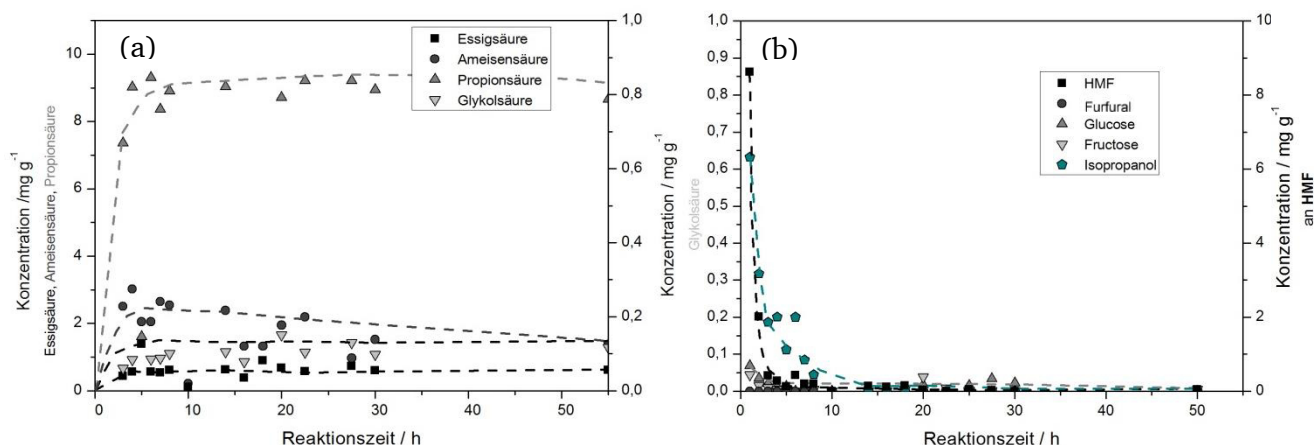


Abbildung 6-91: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)**.

(b) Zugabe von Natriumcarbonat

Auch der Einfluss von Salzen und Basen ist wichtig für die Beurteilung der Reaktion realer Biomassen. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Feststoff

Bei Zusatz von Natriumcarbonat bilden sich schon nach 2 h Feststoffe mit Kohlenstoffgehalten von über 65 % (g g⁻¹). Längere Reaktionszeiten haben nur einen geringen Einfluss und erhöhen den Kohlenstoffgehalt kaum. Die größte Wirkung hat eine Temperaturerhöhung auf 220 °C, damit lassen sich C-Gehalte von über 70 % (g g⁻¹) erreichen.

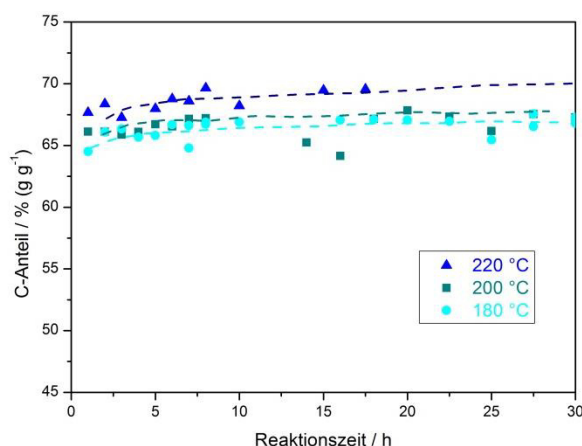


Abbildung 6-92: C-Anteil der durch HTC von Glucose (10 % (g g⁻¹)) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** als Zusatz.

Die Entwicklung ausgewählter funktioneller Gruppen ist in Abbildung 6-93 erkennbar. Hier ist im Gegensatz zu den obigen Ausführungen die OH-Bande bei 3460 cm^{-1} dargestellt. Sie zeigt eine starke Abnahme in ihrer Bandenintensität. Mit zunehmender Temperatur fällt diese nochmals. Dies ist auf eine stattfindende Dehydratisierungsreaktion zurückzuführen. Auffällig ist, dass auch nach ca. 20 h kein stabiles Niveau erreicht wird. Die Konzentration der Carboxylgruppe steigt wie schon bei der HTC ohne bzw. mit Essigsäure mit zunehmender Temperatur deutlich an. Bemerkenswert ist jedoch, dass hier der Unterschied zwischen 220 und 200 °C signifikant höher ausfällt. Die Werte zwischen 200 und 180 °C liegen jedoch vergleichsweise dicht zusammen.

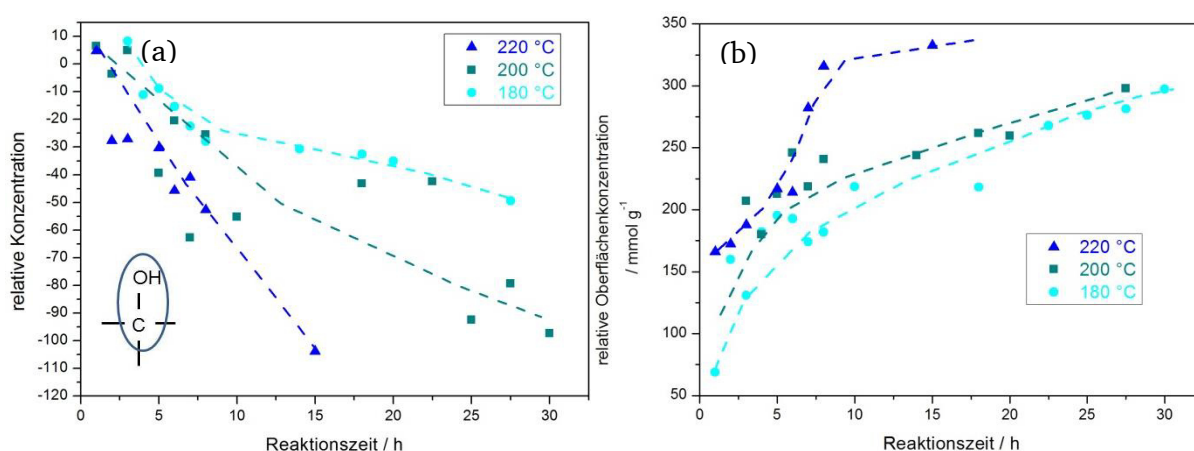


Abbildung 6-93: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Fructose unter Zusatz von **Natriumcarbonat ($0,01\text{ mol L}^{-1}$)**. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm^{-1} . (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm^{-1} .

Wässrige Phase

Fast alle Säuren erreichen nach kurzen Reaktionszeiten ein stabiles Niveau. Während in der Umsetzung ohne Zusätze und mit Essigsäure jedoch Propionsäure dominiert, entsteht hier Essigsäure als Hauptkomponente.

Auffällig ist die vermehrte Aldehydbildung. So konnte auch Glycerinaldehyd detektiert werden. Wie auch HMF und Furfural zeigt sie ein Maximum in den Konzentrationsverlauf. Fructose wird bei kurzen Zeiten noch in vergleichsweise hohen Konzentrationen detektiert und fällt erst nach ca. 10 h unter die Nachweisgrenze.

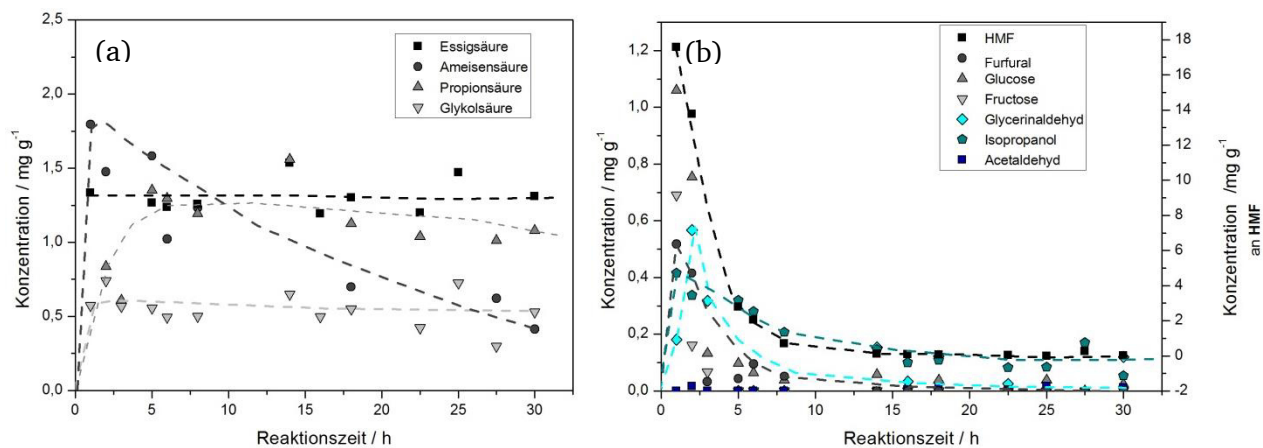


Abbildung 6-94: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C unter Zusatz von Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

II. Vergleich der Zusätze

Der nächste Abschnitt dient dem Vergleich des Einflusses der Zusätze auf das Reaktionsverhalten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

(a) Umsetzung bei 180 °C

Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C findet bereits die Bildung von Feststoffen statt. Welchen Einfluss Zusätzen auf die Reaktion haben, wird nachfolgend dargestellt.

Feststoff

Bei 180 °C unterscheiden sich die Feststoffe kaum in ihren Kohlenstoffgehalten. Einzig die Zugabe von Natriumcarbonat führt zu C-Anteilen, die leicht über den Werten ohne und mit Essigsäure liegen. Über die Reaktionszeit ist weder ohne Zusatz, noch mit Essigsäure oder Natriumcarbonat eine deutliche Erhöhung zu sehen.

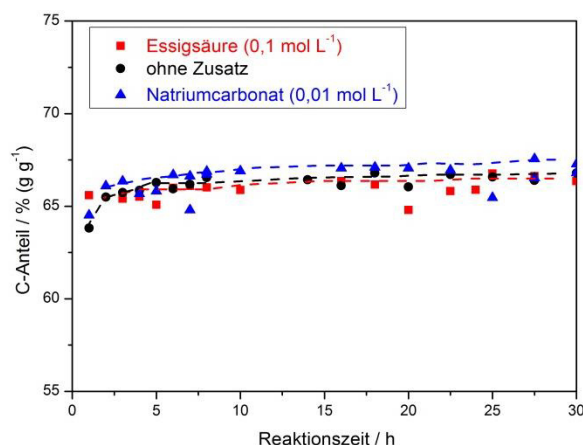


Abbildung 6-95: C-Anteil bei der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Ein Vergleich des Verlaufes der OH-Banden bei 180 °C und verschiedenen Zusätzen zeigt keinen eindeutigen Trend. Ohne Zusätze wird eine nahezu lineare Abnahme des Bandenintegrals beobachtet. Zwischen den beiden Zusätzen hingegen ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Die Konzentration der Carboxylgruppe steigt bei höheren pH-Werten an.

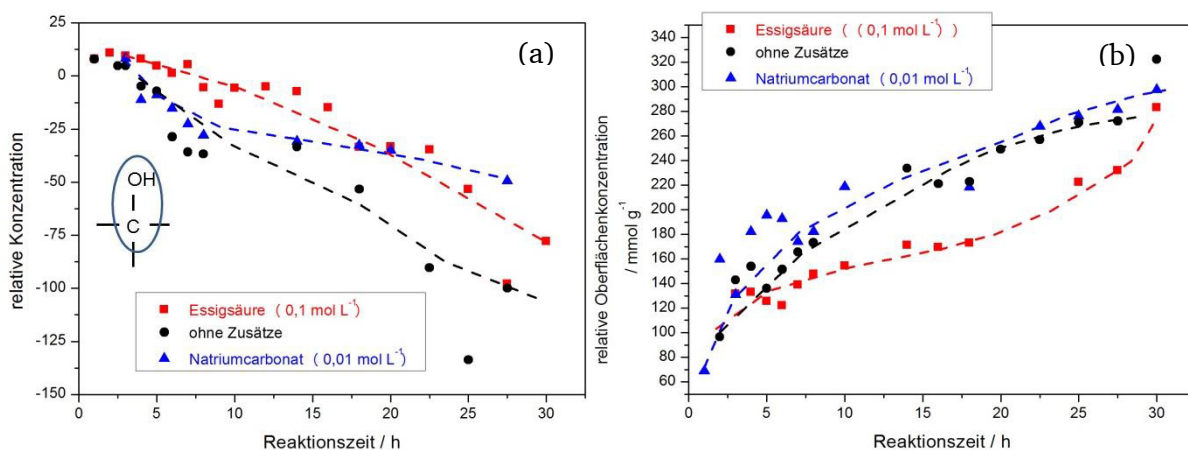


Abbildung 6-96: Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Fructose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) und Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3460 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Ein Vergleich der Säure- und Aldehyd-Konzentrationen bei 180 °C unter Zugabe von unterschiedlichen Zusätzen ist in Abbildung 6-97 dargestellt.

Propionsäure dominiert bei der Umsetzung ohne und unter Zusatz von Essigsäure. Der Reaktionsverlauf ohne zeigt dabei die höchsten Konzentrationen, welche auch schnell nach Reaktionsbeginn erreicht werden. Mit Essigsäure verlangsamt sich der Bildungsprozess und die nach ca. 20 h erreichten nahezu konstanten Mengen liegen deutlich unterhalb der zusatzfreien Umsetzung. Bei der HTC mit Natriumcarbonat wird die Bildung von Propionsäure fast verhindert. Ameisensäure bilden in allen drei Varianten klare Maxima, die allerdings mit Natriumcarbonat und Essigsäure deutlich weniger ausgeprägt sind.

Essigsäure beschleunigt die Bildung und Abreaktion von HMF und Furfural. Mit Natriumcarbonat hingegen werden höhere Konzentrationen an HMF und Furfural beobachtet. Bemerkenswert ist zudem die Verschiebung des Furfural-Maximums ohne Zusätze zu längeren Reaktionszeiten.

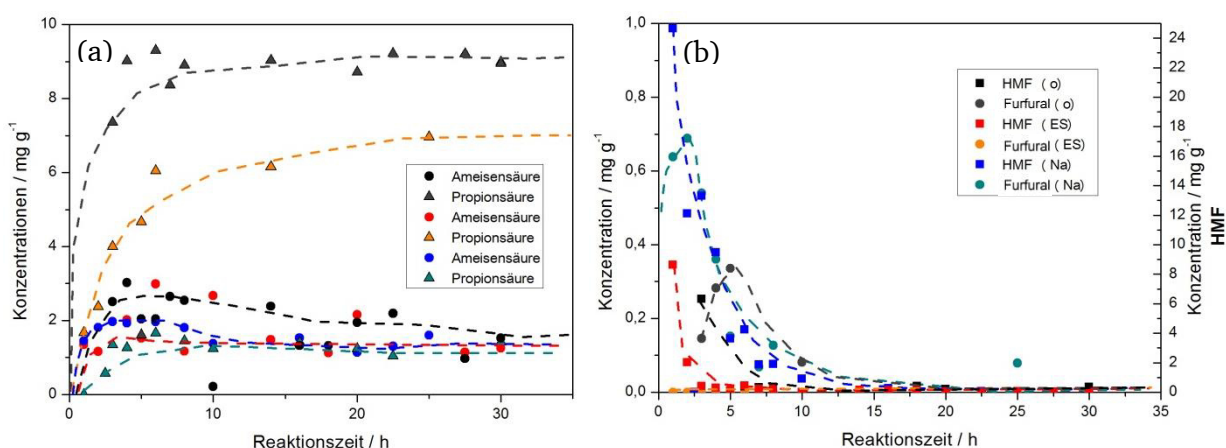


Abbildung 6-97: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 180 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(b) Umsetzung bei 200 °C

Wie beschrieben beeinflussen die Zusätze die Reaktion bei 180 °C kaum. Der folgende Abschnitt beschreibt das Verhalten bei höheren Temperaturen.

Feststoff

Abbildung 6-98 zeigt den Kohlenstoffgehalt bei 200 °C mit den verschiedenen Zusätzen. Dabei kann weder durch längere Reaktionszeiten noch durch Zusätze eine merkliche Erhöhung des Kohlenstoffanteils erreicht werden.

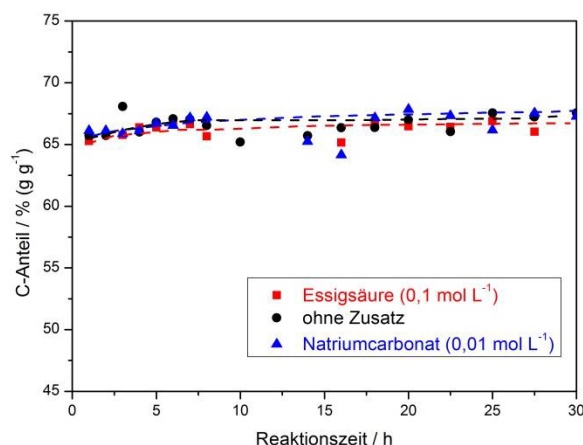


Abbildung 6-98: C-Anteil bei der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) bzw. Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

Eine steigende Reaktionsdauer erhöht die Bandenintegrale bei 3600 cm⁻¹. Beide Zusätze beschleunigen den Prozess. Mit Natriumcarbonat wurden die höchsten Werte erreicht.

Die Bildung der Carboxylgruppe findet bei einer Temperatur von 200 °C nahezu unbeeinflusst von Zusätzen statt.

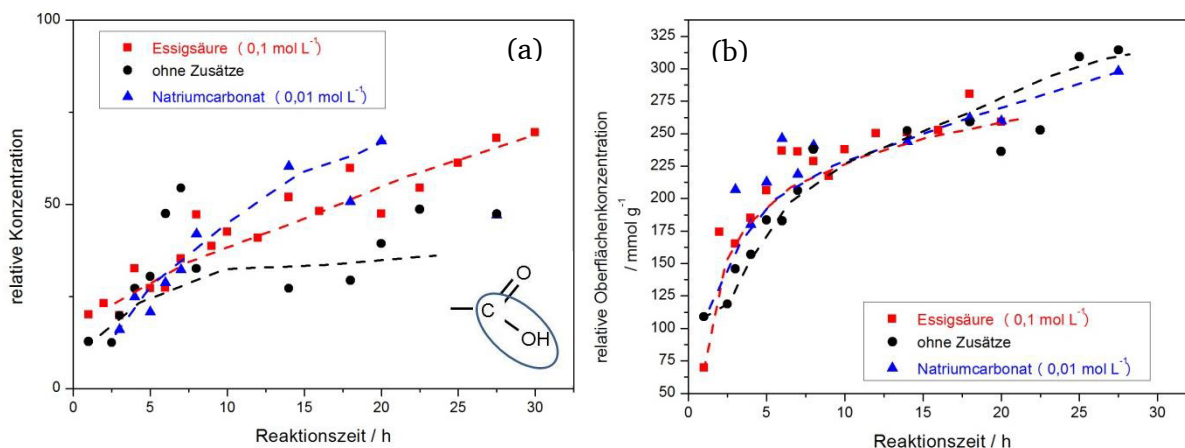


Abbildung 6-99: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Fructose ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) und Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹) bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Der Vergleich der wasserlöslichen Komponenten (in Abbildung 6-100 dargestellt) ähnelt dem Verlauf bei 180 °C. Propionsäure wird ohne und mit Essigsäure in hohen Konzentrationen gebildet. Zwischen den Verläufen gibt es kaum Unterschiede. Der Zusatz von

Natriumcarbonat hemmt die Propionsäure-Bildung deutlich. Der Konzentrationsverlauf von Ameisensäure zeigt unbeeinflusst von Zusätzen ein Maximum bei ca. 2-3 h.

Bei den Aldehyden findet die Abreaktion von HMF und Furfural deutlich schneller statt als bei 180 °C. Auch hier zeigt sich, dass der Zusatz von Natriumcarbonat zu einer langsameren Abreaktion beider Komponenten führt.

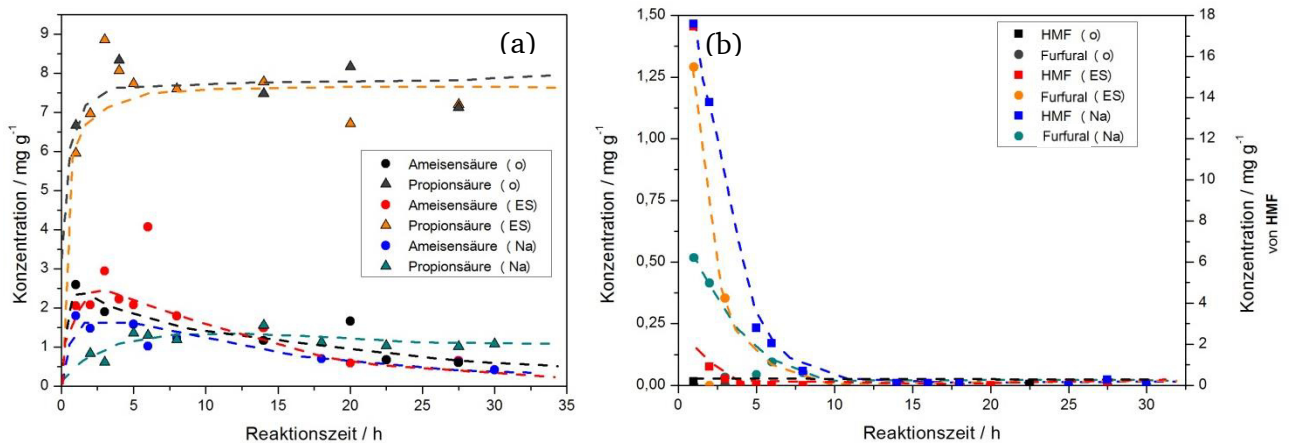


Abbildung 6-100: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C ohne Zusatz, mit Essigsäure (0,1 mol L⁻¹) oder Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹).

(c) Umsetzung bei 220 °C

Welchen Einfluss eine weitere Temperaturerhöhung auf den Reaktionsverlauf hat, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Feststoff

Der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen durch HTC bei 220 °C erhaltenen Proben, ist in Abbildung 6-101 abgebildet. Bereits nach 2 h liegen alle Kohlenstoffgehalte über 66 % (g g⁻¹). Die in dieser Arbeit geprüften Zusätze haben nur geringe Auswirkungen.

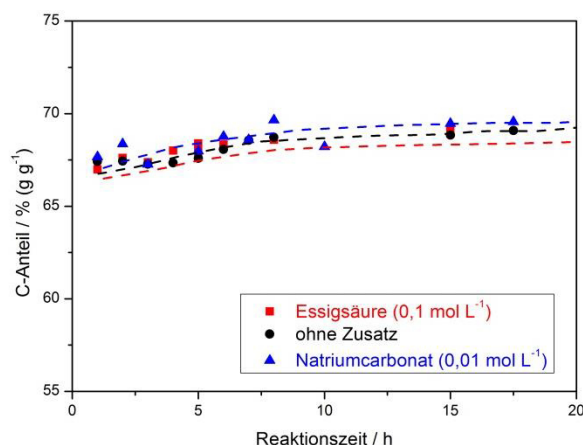


Abbildung 6-101: C-Anteil bei der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) bei einer Temperatur von 220 °C ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Abbildung 6-102 zeigt die chemischen Veränderungen abhängig von den Zusätzen. Bei den OH-Bandenintegralen bei 3600 cm⁻¹ ist bei dieser Temperatur kaum ein Unterschied zu erkennen.

Die Bildung von Carboxylgruppen hingegen wird bei dieser Temperatur durch Zugabe von Natriumcarbonat gefördert. Zwischen den Konzentrationen bei der HTC ohne bzw. mit Essigsäure sind hingegen nur im Anfangsbereich Unterschiede erkennbar.

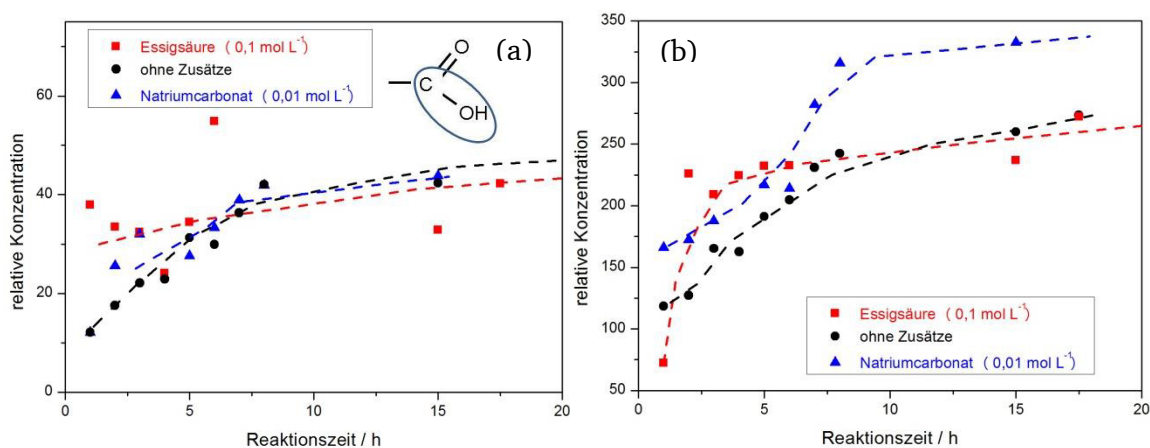


Abbildung 6-102: Quantitative Veränderungen der Oberflächenstrukturen während der HTC von Fructose **ohne Zusatz**, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** und **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C. (a) Entwicklung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹. (b) Darstellung der Oberflächenkonzentration der Carboxylschwingung bei 1730 cm⁻¹.

Wässrige Phase

Bei 220 °C zeigen die Säuren einen ähnlichen Verlauf wie bei niedrigeren Temperaturen. Jedoch scheint das Maximum der Ameisensäurekonzentration zu kürzeren Reaktionszeiten verschoben.

HMF bildet ein hohes Maximum aus, welches ohne Zusätze und mit Essigsäure schnell reagiert. Furfural hingegen wird nur in Anwesenheit von Essigsäure beobachtet.

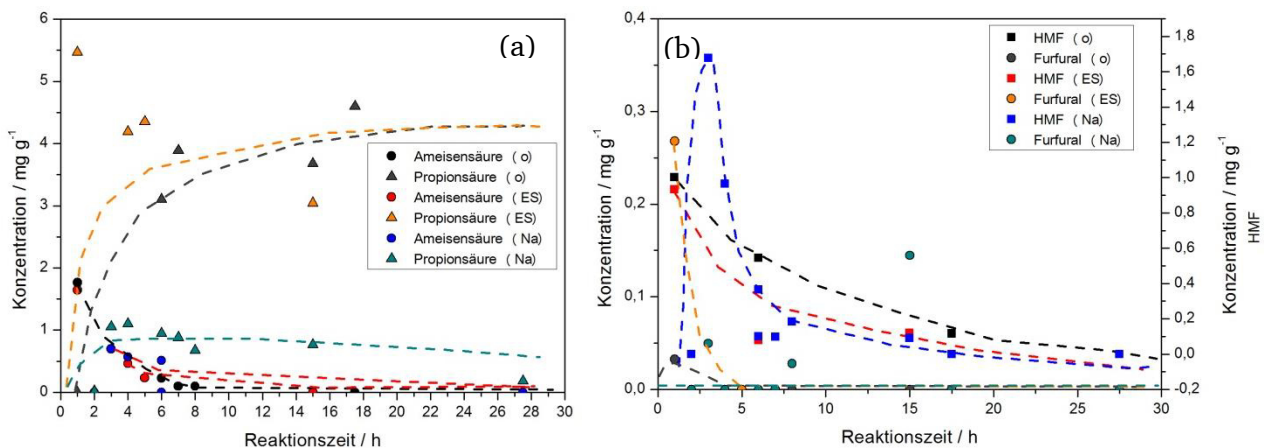


Abbildung 6-103: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Fructose (10 % (g g⁻¹)) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 220 °C ohne Zusatz, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** oder **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

Die hier gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 6.7 mit den aus der HTC der anderen Komponenten erhaltenen Daten verglichen und diskutiert. Darauf aufbauend wird ein Mechanismus für die HTC von Kohlenhydraten entwickelt.

6.6. Variation der Heizrate bei der HTC von Cellulose und Glucose

In der Literatur wird der Einfluss der Heizrate auf die Produkte der Hydrothermalen Verflüssigung beschrieben. Ob dieser Einfluss auch auf die HTC von Kohlenhydraten zu beobachten ist, wird im Folgenden am Beispiel von Cellulose und Glucose untersucht. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der Cellulose vorgestellt. Anschließend wird auch der Einfluss auf die HTC von Glucose dargestellt.

6.6.1. Einfluss auf die Umsetzung von Cellulose

Die HTC von Cellulose wurde bei verschiedenen Heizraten d.h. Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (2, 4 h) abgebrochen (siehe Abbildung 6-104).

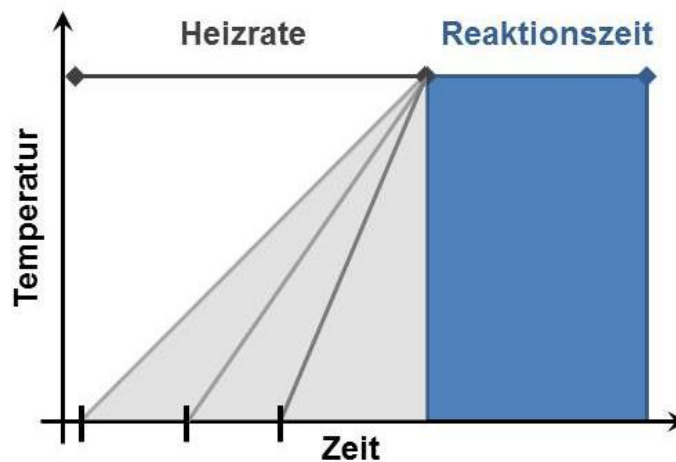


Abbildung 6-104: Schematische Darstellung der Definition der Heizrate und Reaktionszeit.

Die Ergebnisse der einzelnen Phasen sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Feststoff

Die elementare Zusammensetzung der Feststoffe bei verschiedenen Heizraten zeigt kaum Unterschiede (siehe Tabelle 6-6). Höhere Heizraten führen zu einer leichten Erhöhung des C-Anteils bei Verminderung der Kohlenstoffeffizienz. Die Unterschiede sind jedoch vergleichsweise klein.

Tabelle 6-6: Zusammenfassung der elementaren Zusammensetzung und Kohlenstoffeffizienz nach der HTC von Cellulose in Abhängigkeit von der Heizrate.

Heizrate / K min ⁻¹	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil / % (g g ⁻¹)	C _{eff} / % (g g ⁻¹)
2	0,0	45,4	6,2	48,4	96,5
5	0,0	45,8	6,0	48,2	87,3
10	0,0	45,9	6,0	48,0	84,0
20	0,0	45,9	6,0	48,1	83,0

Neben der elementaren Zusammensetzung wird die chemische Struktur mittels DRIFTS untersucht. Die Graphen (siehe Abbildung 6-105) scheinen zunächst einander zu gleichen. Im Detail jedoch sind Intensitätsunterschiede im oberen Wellenzahlbereich bei ca. 3600 und 3460 cm⁻¹ zu erkennen. Um eine genauere Analyse dieser Banden zu ermöglichen, wurde eine Anpassung mit einer Superposition aus Gauss-Funktionen durchgeführt.

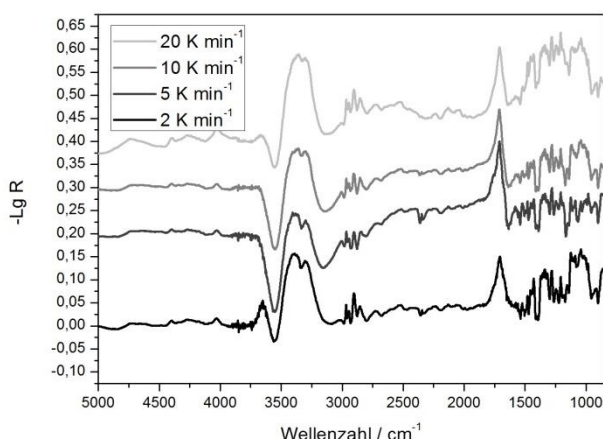


Abbildung 6-105: Vergleich der verschiedenen DRIFT-Spektren bei der Umsetzung von Cellulose ohne Zusatz nach einer Reaktionszeit von 4 h in Abhängigkeit von der Heizrate.

Die Entwicklung ausgewählter Bandenintegrale ist in Abbildung 6-106 dargestellt. Bei der Bande bei 3460 cm⁻¹ handelt es sich um eine OH-Schwingung. Diese kann als Maß für die Hydrolyse gesehen werden. Bei Erhöhung der Heizrate ist eine Zunahme des Bandenintegrals zu beobachten. Folglich scheint eine beschleunigte Hydrolyse stattzufinden. Diese Beobachtung korreliert mit den tendenziell höheren C-Anteilen mit höheren Heizraten.

Zum anderen fällt eine andere Abhängigkeit von der Heizrate auf: Die Bande bei 3600 cm⁻¹ nimmt auch bei Erhöhung der Heizrate zu. Diese Banden sind azideren OH-Gruppen zuzuordnen. Höhere Heizraten führen zu einer größeren Säurekonzentration im Feststoff.

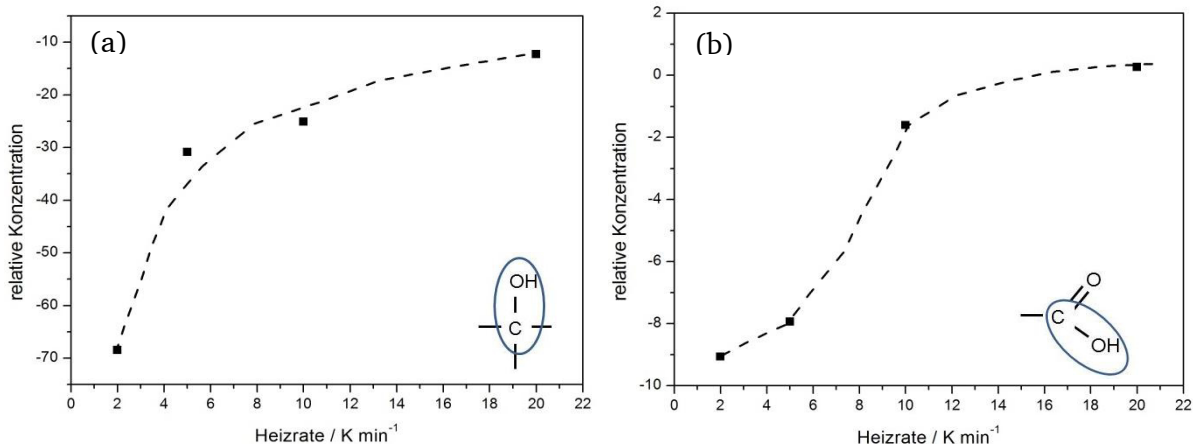


Abbildung 6-106: Darstellung der Bandenintegrale in Abhängigkeit von der Heizrate der Bande bei (a) 3460 cm⁻¹ und (b) 3600 cm⁻¹ des Feststoffes nach der HTC von Cellulose ohne Zusätze nach einer Reaktionszeit von 4 h.

Flüssigphase

Auch die Zusammensetzung der wässrigen Phase verändert sich mit der Aufheizgeschwindigkeit. So werden bei hohen Heizraten hohe Konzentrationen an Glucose in der wässrigen Phase beobachtet. Wie bereits anhand der Bandenintensität der OH-Gruppe im Feststoff zu erkennen war, wird durch schnelleres Aufheizen die Hydrolyse beschleunigt. Die dadurch intermediär hohen Konzentrationen führen zu einer Verstärkung von Dehydratisierungsreaktionen und zur Zersetzung von Glucose zum Beispiel zu Säuren.

In der wässrigen Phase bilden sich folglich wie im Feststoff mit höheren Heizraten größere Konzentrationen an Carbonsäuren, wie Essig-, Ameisen- und Propionsäure.

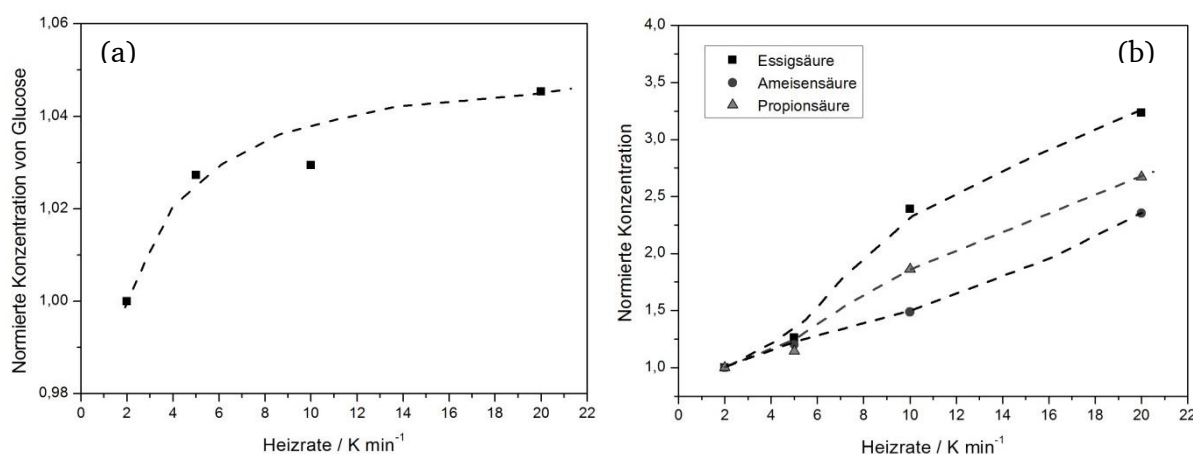


Abbildung 6-107: Normierte Konzentration an (a) Glucose und an (b) Säuren in Abhängigkeit der Heizrate.

6.6.2. Einfluss auf die Umsetzung von Glucose

Der Einfluss der Heizrate auf das Produktspektrum der HTC von Cellulose ist signifikant. Die Untersuchungen wurden daher auf das Cellulosemonomer Glucose erweitert.

Feststoff

Wie bereits bei Cellulose nimmt mit höherer Heizrate der C-Anteil zu. Dieser Trend ist bei Glucose deutlich signifikanter ausgeprägt als bei Cellulose. Auch bei der Kohlenstoffeffizienz werden analog bei schnelleren Aufheizgeschwindigkeiten geringere Werte erhalten. Die allgemein sehr niedrige Kohlenstoffwiederfindungsrate im Feststoff ist auf die kurze Reaktionszeit zurückzuführen.

Tabelle 6-7: Zusammenfassung der elementaren Zusammensetzung und Kohlenstoffeffizienz nach der HTC von Glucose in Abhängigkeit von der Heizrate nach einer Reaktionszeit von 2 h.

Heizrate / K min ⁻¹	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil / % (g g ⁻¹)	C _{eff} / % (g g ⁻¹)
2	0,0	67,2	4,5	28,3	27,7
10	0,0	68,7	4,2	27,1	25,5
20	0,0	69,1	4,2	26,7	22,4

Auch bei Betrachtung des Bandenintegrals bei 3600 cm⁻¹ (siehe Abbildung 6-108) zeigt sich eine ähnliche Entwicklung wie schon bei der Cellulose. Mit zunehmender Heizrate steigt die Konzentration an aziden OH-Gruppen im Feststoff.

Im Gegensatz zur Cellulose fällt das Bandenintegral bei 3460 cm⁻¹ mit zunehmender Heizrate bei Glucose ab. Auch sind die Bandenintegrale im Gegensatz zur Umsetzung von Cellulose negativ. Dies kann wie folgt erklärt werden: Bei Cellulose findet zunächst eine Hydrolyse in einzelne Glucose-Einheiten statt. Dadurch werden OH-Gruppen gebildet und die Bandenintensität nimmt zu. Mit zunehmender Heizrate entstehen höhere Konzentrationen an Säuren, die die Hydrolyse katalysieren. Bei Glucose liegt die OH-Gruppe im Edukt frei vor. Während der HTC reagiert die OH-Gruppe z.B. durch Dehydratisierung ab. Da dieser Prozess ebenfalls durch Säuren katalysiert wird, sinkt die Konzentration an OH-Gruppen mit zunehmender Heizrate.

Um den Einfluss der Reaktionszeiten zu bestimmen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Hier zeigt sich, dass bei längeren Zeiten der beobachtete Effekt zunimmt. Bei

höheren Reaktionszeiten verstärkt sich der Unterschied zwischen den Bandenintegralen und den Konzentrationen der Säuren und Aldehyde (siehe Anhang nach 4 h).

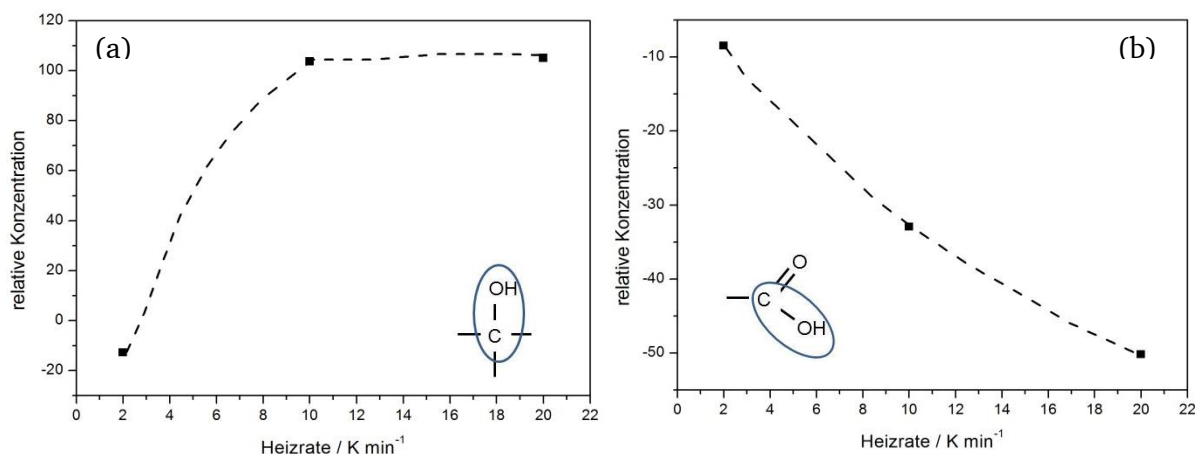


Abbildung 6-108: Darstellung der Bandenintegrale in Abhängigkeit von der Heizrate der Bande bei (a) 3600 cm⁻¹ und (b) 3460 cm⁻¹ des Feststoffes nach der HTC von Glucose ohne Zusätze nach einer Reaktionszeit von 2 h.

Flüssigphase

Abbildung 6-109 zeigt eine Auswahl von Komponenten in der wässrigen Phase. Dabei wird bei schnelleren Aufheizgeschwindigkeiten eine höhere Konzentration an Säuren beobachtet. Essigsäure z.B. liegt bei einer Heizrate von 20 K min⁻¹ in fünfmal so hohen Konzentrationen vor wie bei einer Reaktionsführung mit 1 K min⁻¹. Die Konzentrationen an HMF und Isopropanol sind dagegen deutlich geringer. So ist die Konzentration an HMF bei einer Heizrate von 2 K min⁻¹ doppelt so hoch wie bei 20 K min⁻¹.

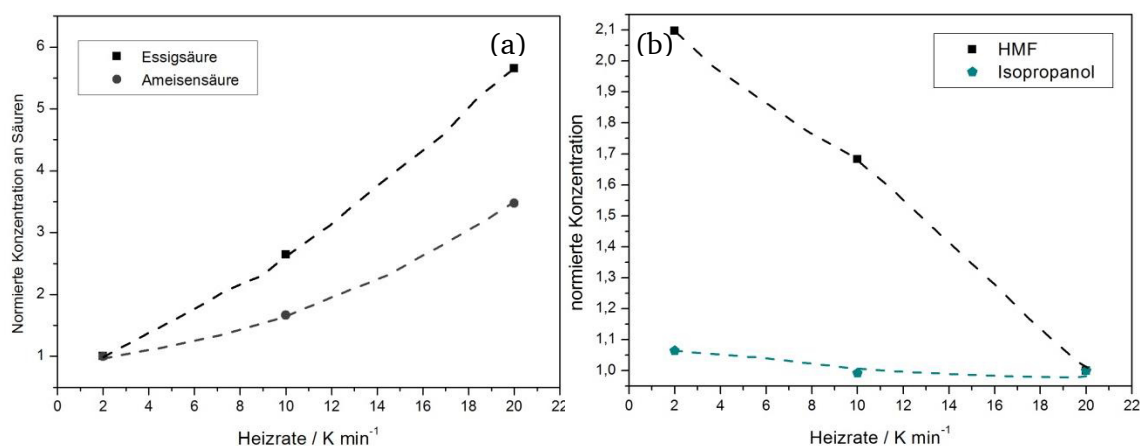


Abbildung 6-109: Normierte Konzentration der wasserlöslichen Komponenten von (a) Säuren und (b) Aldehyden und Alkoholen in Abhängigkeit von der Heizrate.

6.6.3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Cellulose und Glucose können verschiedene Beobachtungen in Abhängigkeit von der Heizrate gemacht werden:

Mit zunehmender Heizrate...

- ist eine Beschleunigung der Hydrolyse von Cellulose zu beobachten. In der Folge steigt die Konzentration an Glucose in der wässrigen Phase.
- werden vermehrt azide OH-Gruppen auf Kosten von alkoholischen Gruppen im Feststoff gebildet.
- in der wässrigen Phase werden vermehrt Säuren auf Kosten von Alkoholen und Aldehyden detektiert.

Für die beschleunigte Hydrolyse von Cellulose ist eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie verantwortlich. Sie liegt für die Hydrolyse von Cellobiose unter neutralen Bedingungen bei 136 kJ mol^{-1} [Dum-04]. Wie sich bei der Umsetzung von Cellulose und Glucose zeigt, handelt es sich bei der Hydrolyse um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Auch findet die Umsetzung von Cellulose erst bei Temperaturen größer 170°C statt. Bei der HTC von Glucose hingegen wird bereits bei niedrigeren Temperaturen Feststoff isoliert. Je schneller diese Temperaturen erreicht werden, desto fortgeschrittener die Hydrolyse und umso höher die Konzentration an Glucose in der wässrigen Phase.

Einen Teil der geringeren Kohlenstoffeffizienz und der höheren Säurekonzentrationen sind durch die höheren Konzentrationen an Glucose zu erklären. Schon bei Vergleich dieser Parameter bei der Umsetzung von Cellulose bzw. Glucose sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Während bei Cellulose Kohlenstoffeffizienzen C_{eff} über 80-90 % (g g^{-1}) erreicht werden, liegen diese bei Glucose deutlich darunter bei 60-70 % (g g^{-1}). Auch in der wässrigen Phase zeigen sich höhere Konzentrationen an Säuren bei Glucose als bei Cellulose. Hohe Konzentrationen an Glucose in Lösung führen folglich zu geringeren Kohlenstoffeffizienzen und einem höheren Anteil an Säuren in Lösung.

Darüber hinaus beeinflusst die Heizrate auch die Umsetzung von Glucose. Dieser Effekt ist auch bei Cellulose zu beobachten, wird jedoch vom Einfluss auf die Hydrolyse überlagert. Hier werden im Feststoff und in der wässrigen Phase bei schnelleren Aufheizgeschwindigkeiten höhere Konzentrationen an aziden OH-Gruppen und Säuren gefunden. Auch dieses Verhalten ist vermutlich auf die Unterschiede in den

Aktivierungsenergien zurückzuführen. Essigsäure wird zum Beispiel unter anderem aus Levulinsäure gebildet. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses wird in der Literatur mit einem Wert von ca. 206 kJ mol^{-1} beschrieben [Kab-97]. Auch die Bildung über Erythrose zur Bildung von Essigsäure ist mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden. Die Bildung von Erythrose aus Glucose besitzt eine Aktivierungsenergie von 147 kJ mol^{-1} [Kab-97]. Durch die höheren Heizraten werden schneller höhere Temperaturen zur Bildung der Säuren erreicht. Dadurch kann die Abreaktion der Edukte zu anderen Produkten verhindert werden.

Neben den Unterschieden in der Aktivierungsenergie liegen hier vermutlich unterschiedliche Reaktionsordnungen vor. Die Bildung von Säuren findet vor allem bei hohen Konzentrationen von Glucose statt. Die Reaktionsordnung dieser Geschwindigkeitsgesetze ist folglich höher in Bezug auf Glucose als die Bildung der Aldehyde.

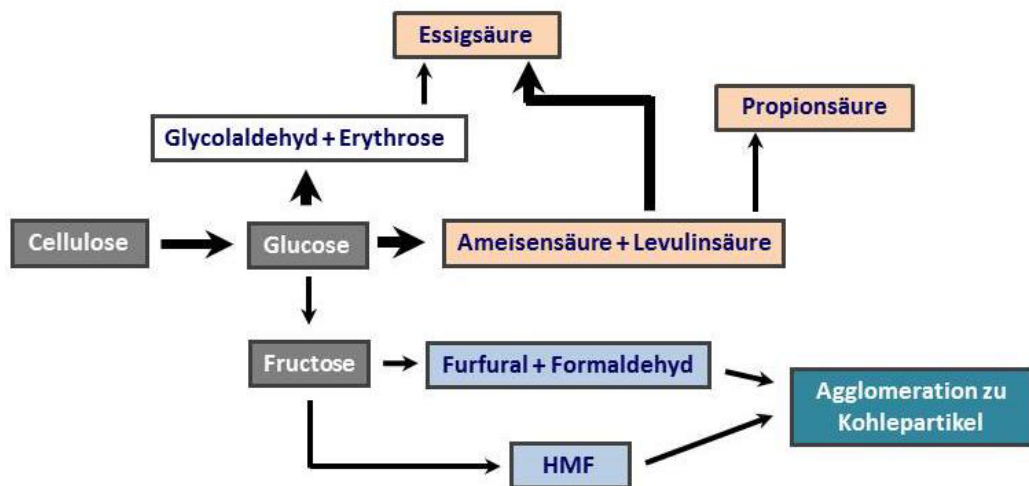


Abbildung 6-110: Schematische Darstellung des Reaktionsschemas der HTC von Cellulose und Glucose. Die Größe der Pfeile korreliert mit der Höhe der Aktivierungsenergie.

Die gebildeten Säuren sind meist Endprodukte und reagieren nicht weiter. Auch können diese im Gegensatz zu den Alkoholen und Aldehyden nicht mehr im Feststoff gebunden werden. Je mehr Säuren gebildet werden, desto geringer ist folglich die Kohlenstoffeffizienz.

Zur Erreichung einer hohen Kohlenstoffeffizienz im Feststoff ist folglich eine kleine Heizrate wichtig.

6.7. Zusammenfassung und Diskussion

Die aus der HTC von den untersuchten Kohlenhydraten erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden Kapitel anhand der einzelnen Phasen; fest, flüssig und gasförmig, zusammengefasst werden. Anschließend werden mechanistische Überlegungen angestellt.

a.) Feststoff

Bei der HTC von Kohlenhydraten werden Kohlen mit hohen C-Anteilen (bis 72 % (g g⁻¹)) gebildet. Diese besitzen trotz Defunktionalisierungsreaktionen eine hohe Konzentration an sauerstoffhaltigen Gruppen wie Säure- und Aldehydeinheiten. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf elementare Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften werden getrennt beschrieben.

Elementaranalyse

Die Veränderungen der elementaren Zusammensetzung, die anhand des Van-Krevelen Diagramms kategorisiert werden kann, deuten auf Decarboxylierungsreaktionen -neben den hauptsächlich ablaufenden Dehydratisierungsreaktionen- hin.

- Bei der Umsetzung der Kohlenhydrate kann bei einer **Reaktionstemperatur** von 150 °C bei allen Komponenten ein Feststoff isoliert werden. Jedoch zeigt sich bei Cellulose erst eine Veränderung der optischen und elementaren Eigenschaften ab 170 °C. Die vorher erforderliche Hydrolyse findet erst ab dieser Temperatur statt. Bei Fructose hingegen wird ab 130 °C bereits Feststoff gebildet.

Auch bei den Kohlenstoffeffizienzen C_{eff} zeigen sich Unterschiede. Bei Cellulose wird ein Maximum bei 170 °C beobachtet. Mit kleineren Fragmenten bis hin zur Fructose verschiebt sich das Maximum zu höheren Reaktionstemperaturen. So steigt die Kohlenstoffeffizienz bei Fructose bis 220 °C an. Jedoch zeigen sich auch signifikante Unterschiede zwischen den Komponenten. Von Cellulose, Cellobiose, Glucose bis hin zur Fructose nimmt die Kohlenstoffeffizienz kontinuierlich ab. Dieses Verhalten erklärt sich durch die unterschiedlichen Reaktionsordnungen. Gerade die Bildung von flüssigen Komponenten wie Säuren zeigt eine hohe Abhängigkeit von der Glucose und Fructose-Konzentration. Große Mengen führen zu einer vermehrten Bildung von flüssigen Komponenten zu Ungunsten des Feststoffes.

$$k_{\text{Feststoff}} \sim [\text{Glucose bzw. Fructose}]^a$$

$$k_{\text{Flüssigphase}} \sim [\text{Glucose bzw. Fructose}]^b$$

$$b > a$$

Der Kohlenstoffanteil verschiebt sich bei allen Substanzen mit zunehmender Temperatur zu höheren Werten. Die Werte sind ab einer Temperatur von 180 °C unter den verschiedenen Kohlenhydraten vergleichbar. Zwischen Cellobiose, Glucose und Fructose ist auch schon bei tieferen Temperaturen kein signifikanter Unterschied in der Elementarzusammensetzung zu erkennen.

- Während die **Reaktionszeiten** auf die HTC von Cellulose einen deutlichen Einfluss zeigen, ändert sich die elementare Zusammensetzung bei den anderen untersuchten Komponenten kaum mit der Reaktionsdauer. Jedoch kann die Kohlenstoffeffizienz leicht über die Reaktionszeit gesteigert werden.
- Auch bei den **Zusätzen** muss zwischen Cellulose und den anderen Komponenten unterschieden werden. Bei Cellulose wird bei niedrigeren pH-Wert der Eduktlösung ein signifikant höherer C-Anteil erhalten. Dies ist auf die säurekatalysierte Hydrolyse der Cellulose zurückzuführen. Bei Cellobiose, Glucose und Fructose zeigt sich kaum ein Einfluss auf die elementare Zusammensetzung des Produktes.
- Die **Heizraten** besitzt nur einen geringen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der HTC von Cellulose und Glucose. Mit größerer Aufheizgeschwindigkeit werden leicht höhere C-Anteile erreicht. Dies zeigt sich bei Glucose deutlicher als bei Cellulose. Die Kohlenstoffeffizienz hingegen ist bei kleineren Heizraten signifikant höher.

Chemische Struktur

In der chemischen Struktur zeigt sich durch die Bildung einer OH-Gruppe die Hydrolyse der Cellulose und Cellobiose in kleinere Fragmente bis hin zur Glucose. Gleichzeitig findet die Bildung von Alkengruppen durch Dehydratisierung einhergehend mit einem Rückgang der OH-Konzentration statt. Diese Umsetzungen werden auch bei Glucose und Fructose beobachtet. Neben der Bildung von aromatischen Strukturen entstehen auch CO-Bindungen, Carbonyl- und Carboxylgruppen auch in Form von Ethern, Estern und Anhydriden. Das Verhältnis der unterschiedlichen Strukturen ist abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem Edukt.

- Je höher die **Reaktionstemperatur** desto stärker der Rückgang der OH-Bandenkonzentration bei 3460 cm⁻¹. Bei einer anderen OH-Gruppe (3600 cm⁻¹) wird

ein genau komplementäres Verhalten beobachtet. Bei letzterer Gruppe handelt es sich um azide OH-Banden in Carboxylgruppen bzw. in Konjugation mit aromatischen Verbindungen. Die Carbonylgruppen hingegen werden bei höheren Temperaturen verstärkt gebildet.

- Bei Cellulose nimmt die OH-Bandenintensität zunächst durch Hydrolyse über die **Reaktionszeit** zu. Je nach Temperatur ist dadurch ein Maximum im Verlauf zu sehen. Anschließend nimmt die Konzentration wie auch bei den anderen untersuchten Komponenten durch Dehydratisierung stark ab. Nach ca. 30 h wird bei allen Temperaturen ein konstantes Niveau erhalten. Jedoch erfolgt dies bei hohen Temperaturen schneller und die Konzentrationslevel liegen tiefer.

Die Konzentration einer anderen, aziden OH-Gruppe nimmt mit der Reaktionszeit kontinuierlich zu. Bei tieferen Temperaturen erfolgt die Bildung deutlich stärker. Auffällig ist zudem, dass bei Einsatz von Glucose die Bildung dieser sauren OH-Gruppen deutlich stärker als bei den anderen Komponenten stattfindet.

Die Konzentration an Carbonylgruppen nimmt mit der Reaktionszeit zu. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Bildung deutlich schneller. Zudem liegt das erreichte konstante Niveau höher.

Auch die Carboxylgruppen nehmen an Konzentration zu. Bei höheren Temperaturen erfolgt dies verstärkt. Zwischen den Komponenten sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen.

- Bei **Zusatz von Säuren oder Basen** zeigt sich vor allem bei tiefen Temperaturen ein Unterschied zwischen den Konzentrationen in den OH-Banden. Ihre Konzentration nimmt unter Säure-Zusatz deutlich schneller ab. Das nach ca. 30 h bei allen Reaktionsbedingungen erreichte Niveau zeigt keine signifikanten Unterschiede.

Auch bei den aziden OH-Gruppen beeinflussen Zusätze die Konzentration. Unter Säure steigt sie deutlich stärker an. Nach ca. 30 h zeigt sich jedoch kein signifikanter Einfluss mehr.

Die Carbonyl-Konzentration weist eine ähnliche Abhängigkeit auf. Die höchsten Konzentrationen werden unter Säure geformt. Jedoch wird sie auch verstärkt mit Natriumcarbonat gebildet.

Bei der Bildung der Carboxylgruppe dreht sich dieses Verhalten um. Unter Natriumcarbonat werden höhere Konzentrationen beobachtet. Essigsäure zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Bildung.

- Auch die **Heizrate** zeigt einen Einfluss auf die chemische Struktur. Bei schnelleren Aufheizgeschwindigkeiten werden vermehrt azide Gruppen zu Ungunsten von Alkoholen gebildet. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind als Ursache für diese Beobachtung zu sehen.

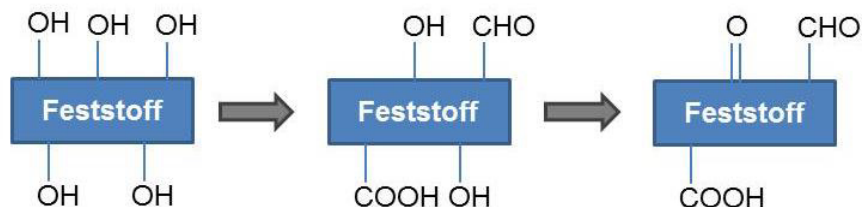


Abbildung 6-111: Vereinfachte Darstellung der Veränderungen der chemischen Struktur des Feststoffes unter Vernachlässigung des Verhältnisses der einzelnen Struktureinheiten.

b.) Wässrige Phase

In der wässrigen Phase werden sauerstoffhaltige Komponenten beobachtet. Dabei dominieren vor allem zwei Gruppen: Carbonsäuren und Aldehyde. Während die Aldehyde während des Reaktionsverlaufs weiter umgesetzt werden, werden bei den Säuren zwei Gruppen unterschieden. Zum einen werden Säuren wie Essig- und Propionsäure gebildet. Sie werden im Reaktionsverlauf nicht weiter umgesetzt. Daneben existieren Säure wie Glykol- und Ameisensäure. Diese zerfallen zu kleineren Fragmenten bis hin zu CO und CO₂.

- Bei der Umsetzung von Cellulose steigt die Konzentration an allen Säuren mit der **Reaktionstemperatur**. Bei Glucose wird ein analoges Verhalten für Propion-, Essig- und Ameisensäure beobachtet. Glykolsäure wird in geringen Konzentrationen gebildet und zeigt ein Maximum. Bei Cellobiose und Fructose weisen alle Komponenten ein Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Als Hauptkomponenten bei den Säuren zeigt sich jedoch unabhängig von der Komponente und der Temperatur Propionsäure gefolgt von Ameisensäure.

Bei den Aldehyden zeigt sich ein Maximum im Verlauf bei allen Komponenten. Jedoch verschiebt sich dies von Cellulose bis hin zur Fructose zu immer kleineren Temperaturen. Als Hauptkomponenten wird hier unabhängig von Temperatur und Komponente HMF gebildet.

- Mit zunehmender **Reaktionszeit** nimmt die Konzentration an Säuren zunächst zu. Erst mit höheren Zeiten und Temperaturen durchlaufen Glykol- und Ameisensäure ein Maximum. Zu jeder Zeit, Temperatur und bei allen Komponenten wird Propionsäure

am meisten gefolgt von Ameisensäure gebildet. Jedoch nimmt die Gesamtkonzentration an Säuren von Cellulose zur Fructose zu. Dabei ist der Schritt zwischen der Cellulose und Cellobiose besonders deutlich. Der Grund für dieses Verhalten ist in den Bildungsgeschwindigkeiten zu finden. Die Bildung von Säuren verläuft nach einer höheren Reaktionsordnung bezogen auf Glucose und Fructose. Die hohen Konzentrationen führen folglich zu einer vermehrten Bildung. Bei Cellulose liegen durch die Hydrolyse als geschwindigkeitsbestimmender Schritt immer nur geringe Konzentrationen an Glucose und Fructose vor. Folglich werden geringere Mengen an Säuren gebildet.

Die Aldehyde durchlaufen ein Konzentrationsmaximum mit der Zeit. Dieses wird von der Cellulose hin zur Fructose zu kleineren Reaktionszeiten hin verschoben. Wie schon bei den Aldehyden ist der Unterschied zwischen Cellulose und Cellobiose besonders deutlich. Zwischen den Aldehyden zeigen sich zudem Unterschiede. HMF wird deutlich früher gebildet als Furfural und Glykolaldehyd. Dies wird durch die notwendigen Zersetzungsschritte, die zur Bildung von Furfural und Glykolaldehyd notwendig sind, erklärt.

- Neben den oben beschriebenen Parametern beeinflusst der **Zusatz** von Säuren und Basen das Produktspektrum. Essigsäure beschleunigt sowohl die Bildung als auch die Weiterreaktion von HMF und Glucose. Für beide Schritte ist die Hydrolyse bzw. eine Dehydratisierungsreaktion notwendig. Unter Natriumcarbonat zeigt sich eine besonders hohe Konzentration an Furfural. Dies liegt an dem zur Bildung notwendigen Retro-Aldolschritt, welcher durch Basen begünstigt wird.
- Bei der **Heizrate** zeigt sich besonders ein Einfluss auf die Säure-Konzentration. Schnellere Aufheizgeschwindigkeiten führen zu einer signifikant höheren Konzentration an Säuren. Bei einer langsamen Erhöhung der Temperatur werden vermehrt niedrigere Oxidationsstufen wie Aldehyde und Alkohole beobachtet. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Aktivierungsenergien.

c.) Gasphase

Während der HTC wird ca. 5-15 % des Kohlenstoffs in Gase umgesetzt. Dabei handelt es sich vor allem um Kohlenstoffdioxid. In Spuren können zudem Kohlenstoffmonoxid und Methan gebildet werden. Mit zunehmender Temperatur wird vermehrt ein höherer Anteil an Gasen gebildet. Jedoch existieren auch Unterschiede zwischen den untersuchten Komponenten. Von der Cellulose bis hin zur Fructose nimmt der Gasanteil deutlich zu. Dabei unterscheiden sich

Cellulose und Cellobiose bzw. Glucose und Fructose nur wenig. Zwischen diesen beiden Gruppen hingegen sind signifikante Unterschiede zu erkennen. Eine höhere Konzentration an Glucose bzw. Fructose führt zu einer deutlich höheren Bildung an flüssigen Komponenten besonders Säuren. Diese können dann durch Decarboxylierung eine Gasphase bilden. Folglich wird vermehrt eine Gasphase zu Ungunsten des Feststoffes beobachtet.

Mechanistische Überlegungen

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse dienen als Grundlage für die weitere Diskussion und um mechanistische Überlegungen anzustellen. Die identifizierten Produkte sind Intermediate der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose. Folglich kann aus ihrer Umsetzung auf den Reaktionsmechanismus der HTC von Kohlenhydraten geschlossen werden.

Der erste Schritt bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose ist ihre Hydrolyse in ihre Fragmente bis hin zur Glucose.

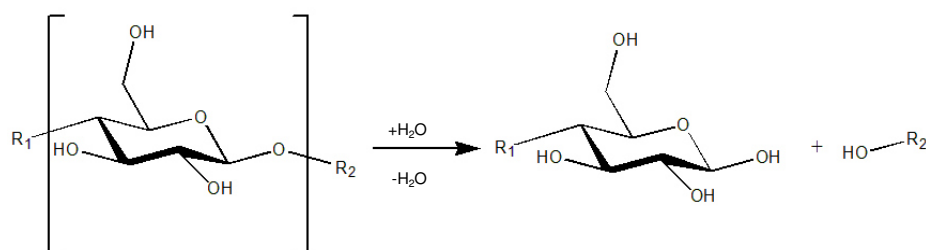


Abbildung 6-112: Hydrolyse von Cellulose in seine Fragmente bis hin zu Glucose.

Bei der Hydrolyse von Cellulose handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Durch die vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie (ca. 135 kJ mol⁻¹ für Cellobiose) [Dum-04] findet eine Hydrolyse von Cellulose erst ab Temperaturen von ca. 170 °C statt. Darunter sind keine Veränderungen der chemischen sowie physikalischen Struktur zu erkennen. Durch Zusatz von Säuren kann dieser Schritt deutlich beschleunigt werden [Ash-09]. Der Zusatz von Natriumcarbonat erhöht den pH-Wert und verlangsamt folglich die Hydrolyse.

Durch die unterschiedlich schnelle Hydrolyse liegen verschieden hohe Konzentrationen an Glucose vor. Da bei der HTC von Cellobiose trotz notwendiger Hydrolyse eine deutlich schnellere Reaktion und Bildung von Kohle beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass bei der faserförmigen Cellulose zudem eine Diffusionslimitierung vorliegt. Eine analoge Annahme wurde bereits von Kamio et al. bei der HTC von mikrokristalliner Cellulose getroffen [Kam-08].

Ausgehend von der Glucose können dann eine Vielzahl von Reaktionswegen beschritten werden. Zunächst liegt Glucose im Gleichgewicht mit Fructose vor. Die Umwandlung von Glucose in Fructose erfolgt nach der Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung [Spe-58]. Die Aktivierungsenergie für diese Umlagerung wird in der Literatur mit ca. 80 kJ mol⁻¹ beschrieben [Ami-75].

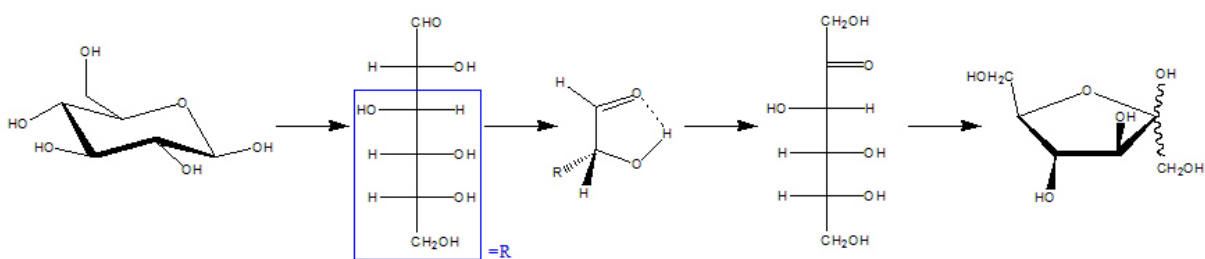


Abbildung 6-113: Umwandlung von Glucose in Fructose nach der Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung.

Darüber hinaus wird auch ein Radikalmechanismus für die Isomerisierung diskutiert, der jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen und der damit einhergehenden hohen Protonenkonzentration eher unwahrscheinlich ist [Koo-77].

Die Anwesenheit von Basen führt zu einer Erhöhung der Hydroxydionenkonzentration und folglich zu einer Beschleunigung der Reaktion. Während Fructose bei der HTC von Glucose detektiert wird, kann umgekehrt bei der Umsetzung von Fructose Glucose kaum bzw. nicht nachgewiesen werden. Einzig bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C wird Glucose in signifikanten Konzentrationen beobachtet. Die Isomerisierung von Glucose bzw. Fructose erfolgt schnell im Vergleich zu den langen Reaktionszeiten von minimal einer Stunde. Jedoch kann das Gleichgewicht durch höhere Temperaturen auf die Seite der Fructose verschoben werden.

Ausgehend von der Glucose können weitere Reaktionswege beschritten werden. So wird in der Literatur die Bildung von Anhydroglucose durch Dehydratisierung beschrieben [Kab-99]. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen scheint dies nur in geringem Maß zu geschehen, so dass keine signifikanten Konzentrationen beobachtet werden konnten. Darüber hinaus wird Glucose über eine Retroaldolreaktion in Erythrose und Glykolaldehyd zersetzt (siehe Abbildung 6-114). Diese Reaktion wird durch Zusatz von Basen begünstigt.

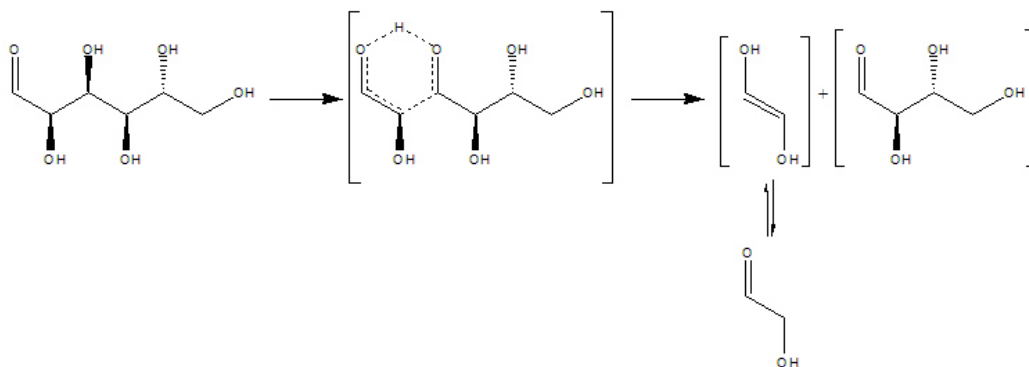


Abbildung 6-114: Zersetzung von Glucose über eine Retroaldolreaktion zu Glykolaldehyd und Erythrose.

Erythrose kann dann in einer weiteren Retro-Aldol-Reaktion zu zwei Equivalenten Glykolaldehyd umgesetzt werden. Ausgehend von Glykolaldehyd sind verschiedene Reaktionen denkbar, wie z.B. die Isomerisierung zu Essigsäure. Diese wird im Gegensatz zu Glykolaldehyd und Erythrose in großen Konzentrationen in der Lösung detektiert. Sie wird unter hydrothermalen Bedingungen nicht weiter umgesetzt. Des Weiteren ist eine Umwandlung des Glykolaldehyds in Essigsäure möglich (siehe Abbildung 6-115).

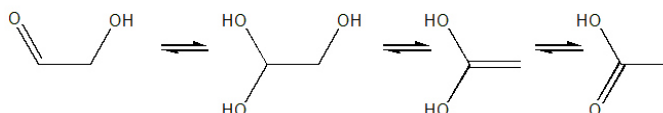


Abbildung 6-115: Isomerisierung von Glykolaldehyd zu Essigsäure

Wie bereits Glucose kann auch Fructose in einer Retroaldolreaktion umgesetzt werden. Als Produkt werden zwei C3-Fragmente, Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd, erhalten. Sie werden leicht zu Pyruvaldehyd (Methylglyoxal) isomerisiert und schnell bei höheren Reaktionstemperaturen umgesetzt. Ausgehend von Pyruvaldehyd kann dann durch eine Art interne Cannizaro-Reaktion Milchsäure gebildet werden. Während Milchsäure nur in geringen Mengen synthetisiert und nur unter basischen Bedingungen beobachtet wird, bildet sich das Folgeprodukt Essigsäure in erheblichen Konzentrationen (siehe Abbildung 6-116).

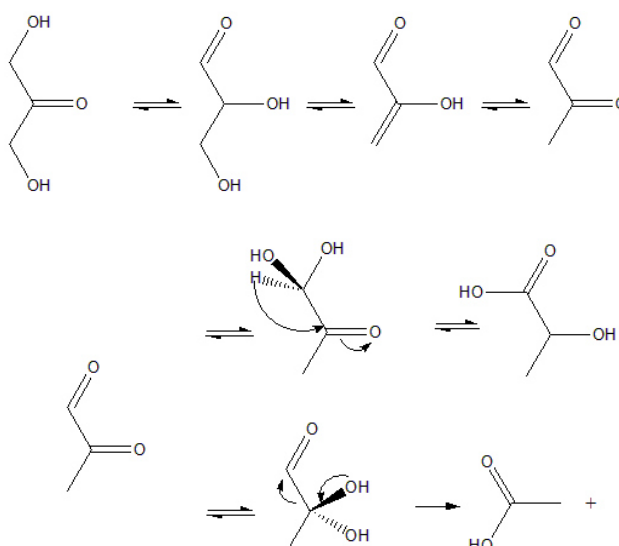


Abbildung 6-116: Zersetzung von Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd über Pyruvaldehyd in Milchsäure bzw. Essigsäure und Formaldehyd.

Neben Essig- und Ameisensäure bildet sich noch Glykolsäure. Dabei findet eine Dehydratisierungsreaktion statt, die zu einer Spaltung des Moleküls in ein C2- und ein C4-Fragment führt. Begünstigt wird diese Reaktion durch Säurezugabe, die die Eliminierung von Hydroxylgruppen erleichtert. Der darüber hinaus entstandene C4-Baustein kann in weiteren Zersetzungsreaktionen zum Beispiel zu Glykol- und Acetaldehyd umgesetzt werden.

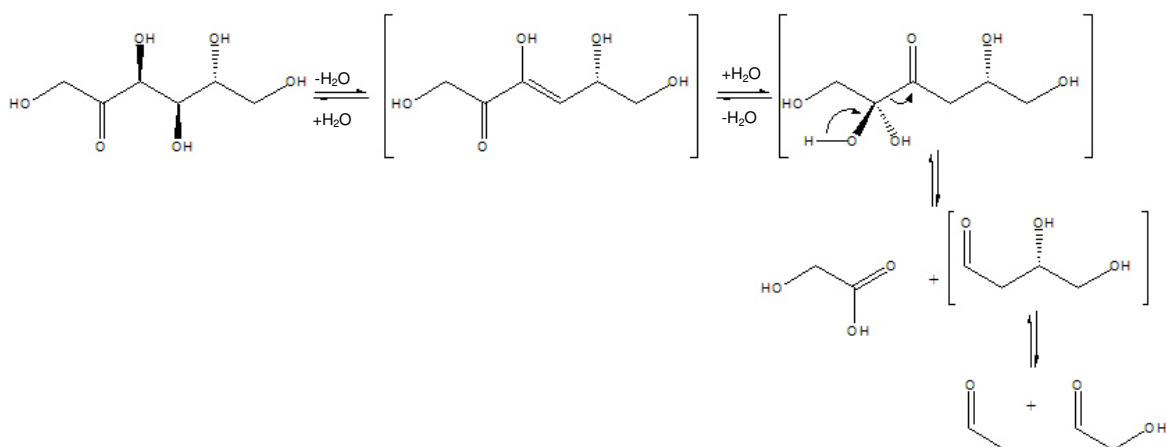


Abbildung 6-117: Bildung von Glykolsäure aus Fructose über eine Dehydratisierung und anschließende Spaltung in ein C2- und ein C4-Fragment.

Neben der Bildung von Säuren findet auch die Bildung von Aldehyden wie HMF und Furfural statt. Auch wenn in der Literatur die Synthese von HMF direkt aus Glucose diskutiert wird [Kab-97], kann dies hier nicht bestätigt werden. HMF wird auf Basis von Fructofuranose gebildet und durch Säuren katalysiert (Dehydratisierung).

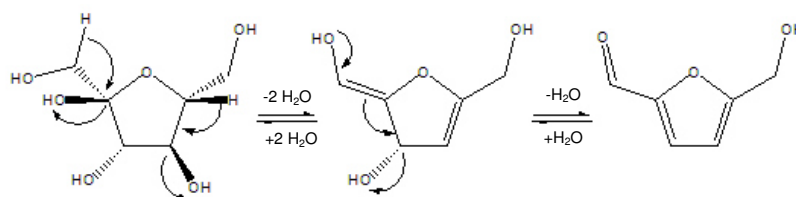


Abbildung 6-118: Bildung von HMF auf Basis von Fructofuranose.

HMF kann in einer Vielzahl von Reaktionen weiter umgesetzt werden. Zum Beispiel findet die Bildung von 1, 2, 4-Trihydroxybenzol statt [Sro-04]. Zunächst wird dabei der Furanring hydrolysiert und dann in einer Reihe von Umlagerungen und einer Dehydratisierung der Benzolring gebildet. Auf Grund der notwendigen Hydrolyse als Initialschritt, ist eine Begünstigung durch Säuren zu vermuten.

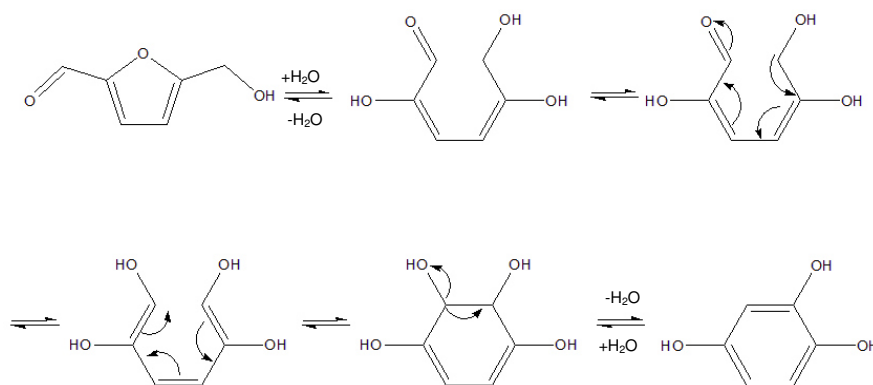


Abbildung 6-119: Bildung von 1, 2, 4- Trihydroxybenzol aus HMF [Sro-04].

Daneben wird auch Levulinsäure als Zwischenprodukt aus HMF gebildet [Aid-07]. Sie wird zum Beispiel zu Propion- und Essigsäure weiter umgesetzt und ist so nur bei kurzen Reaktionszeiten zu beobachten. In den hier durchgeführten Versuchen konnte sie nicht nachgewiesen werden. Durch die notwendigen Dehydratisierungsschritte ist eine Bildung in Anwesenheit von Säure vermutlich begünstigt.

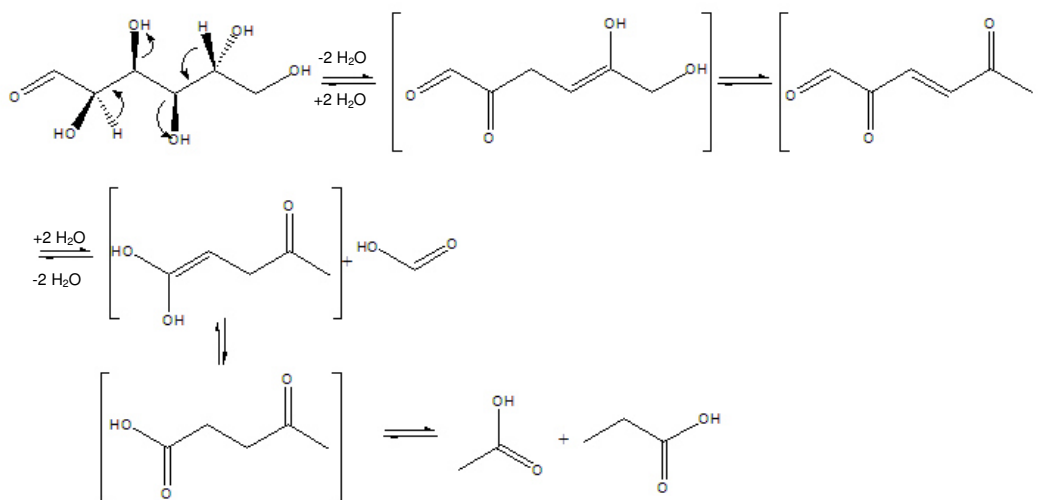


Abbildung 6-120: Bildung von Levulinsäure aus HMF und Glucose und Zersetzung zu Propion- und Essigsäure [Aid-07], [Hor-85].

Die Bildung von Furfural verläuft über einen ähnlichen Mechanismus wie die HMF-Produktion. Vor der Dehydratisierungsreaktion wird in einem Retroaldol-Schritt Formaldehyd abgespalten. Während der Retroaldol-Schritt von Basen katalysiert wird, wird die anschließende Dehydratisierung von Säuren erleichtert.

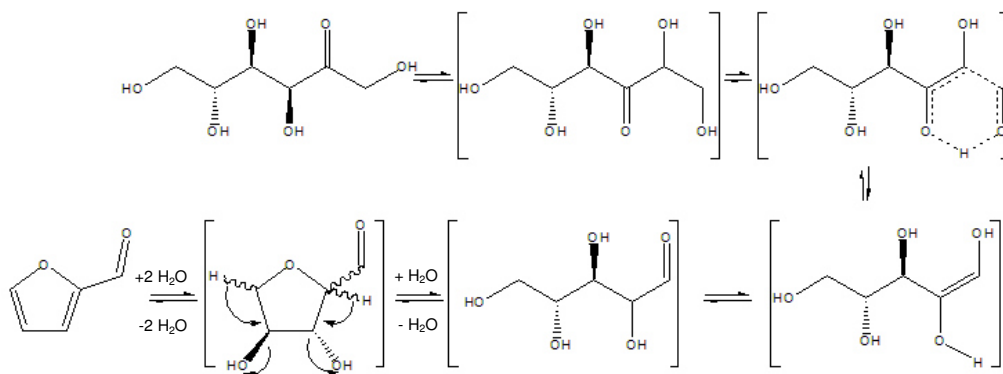


Abbildung 6-121: Bildung von Furfural auf Basis von Fructose. In einem ersten Schritt wird Formaldehyd abgespalten und dann durch eine Dehydratisierung die Alkenbindungen gebildet.

Neben Furfural wird auch Propionsäure auf Basis des C5-Fragments und folglich als Parallelprodukt gebildet. Einer der Schritte beinhaltet eine Dehydratisierung. Dieser wird durch Säuren begünstigt, so dass bei der Umsetzung ohne Zusätze oder mit Säure höhere Konzentrationen detektiert werden.

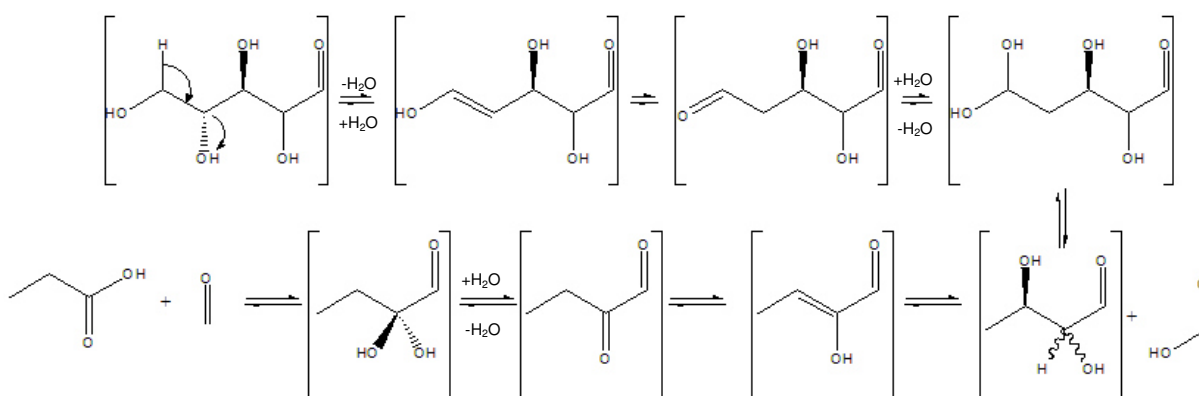


Abbildung 6-122: Parallelreaktion zur Bildung von Furfural, wobei ein C4-Fragment geformt wird, welches als Vorstufe für Propionsäure und Formaldehyd dient.

Die beschriebenen Bildungsmechanismen führen neben der wässrigen Phase auch zu einer Gas- und einer Feststoffphase.

Die Gasphase scheint dabei vor allem auf der Basis von Ameisensäure gebildet zu werden. Dadurch ist auch das beobachtete Maximum in der Konzentration der Ameisensäure zu erklären. Für die Zersetzung werden in wässriger Phase zwei verschiedene Übergangszustände diskutiert [Kle-08]. Zum einen ist die Teilnahme des Protons an einem sechsgliedrigen Übergangszustand möglich, zum anderen kann auch ein Fünfring als Intermediat angesehen werden. Dabei wird sowohl Kohlenstoffmonoxid als auch

Kohlenstoffdioxid gebildet. Beide Gase wurden mittels IR-spektroskopischer Messungen detektiert.

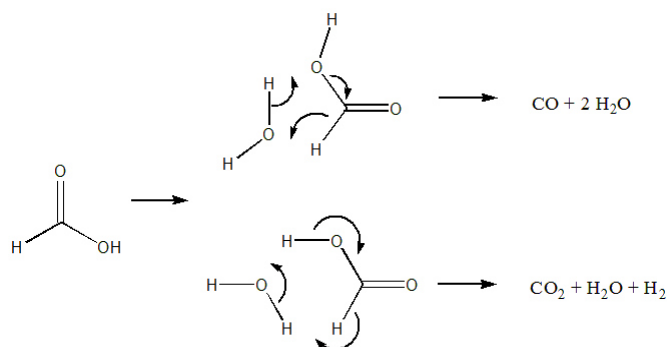


Abbildung 6-123: Zersetzung von Ameisensäure in wässrigen Medium zu CO_2 bzw. CO [Bel-92], [Yu-98], [Aki-98].

Der Feststoff wird vor allem durch Aldolkondensation und Etherbindungen der Aldehyde insbesondere HMF, Furfural und Trihydroxybenzol gebildet. Jedoch tragen auch die anderen Aldehyde wie Formaldehyd und Glykolaldehyd etc. zur Feststoffbildung bei. Nach der Bildung sind wie DRIFTS-Untersuchungen des Feststoffes nach der HTC von Cellobiose, Glucose und Fructose zeigen, kaum Veränderungen im Feststoff zu erkennen. Im Falle von Cellulose sind im Reaktionsverlauf durch das Vorhandensein von Cellulosebestandteilen immer noch Veränderungen zu beobachten. Diese führen auch noch nach Reaktionszeiten von ca. 20 h zu Änderungen der Feststoffstruktur. Der Feststoff selbst besteht aus aromatischen stark durch den Furan-Baustein geprägten Strukturen.

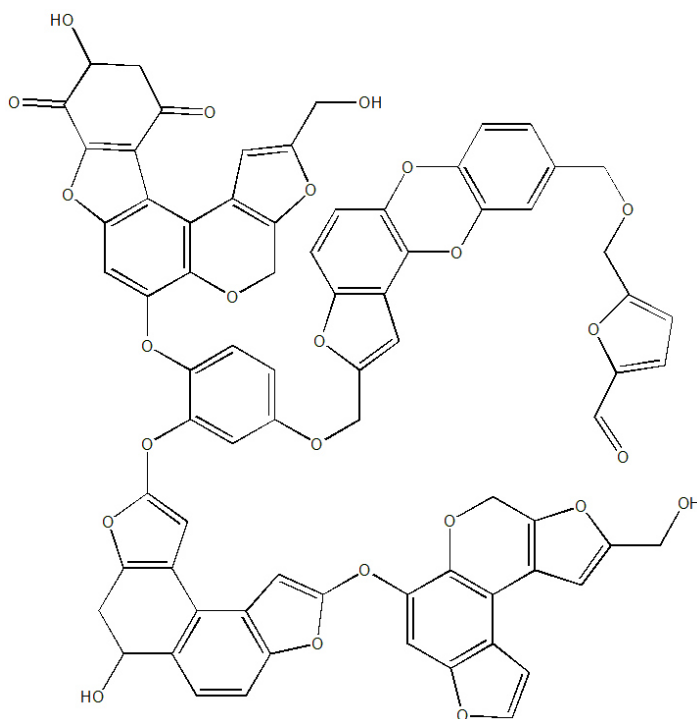


Abbildung 6-124: Beispielhafte Struktur des kohleähnlichen Produktes aus der HTC von Kohlenhydraten.

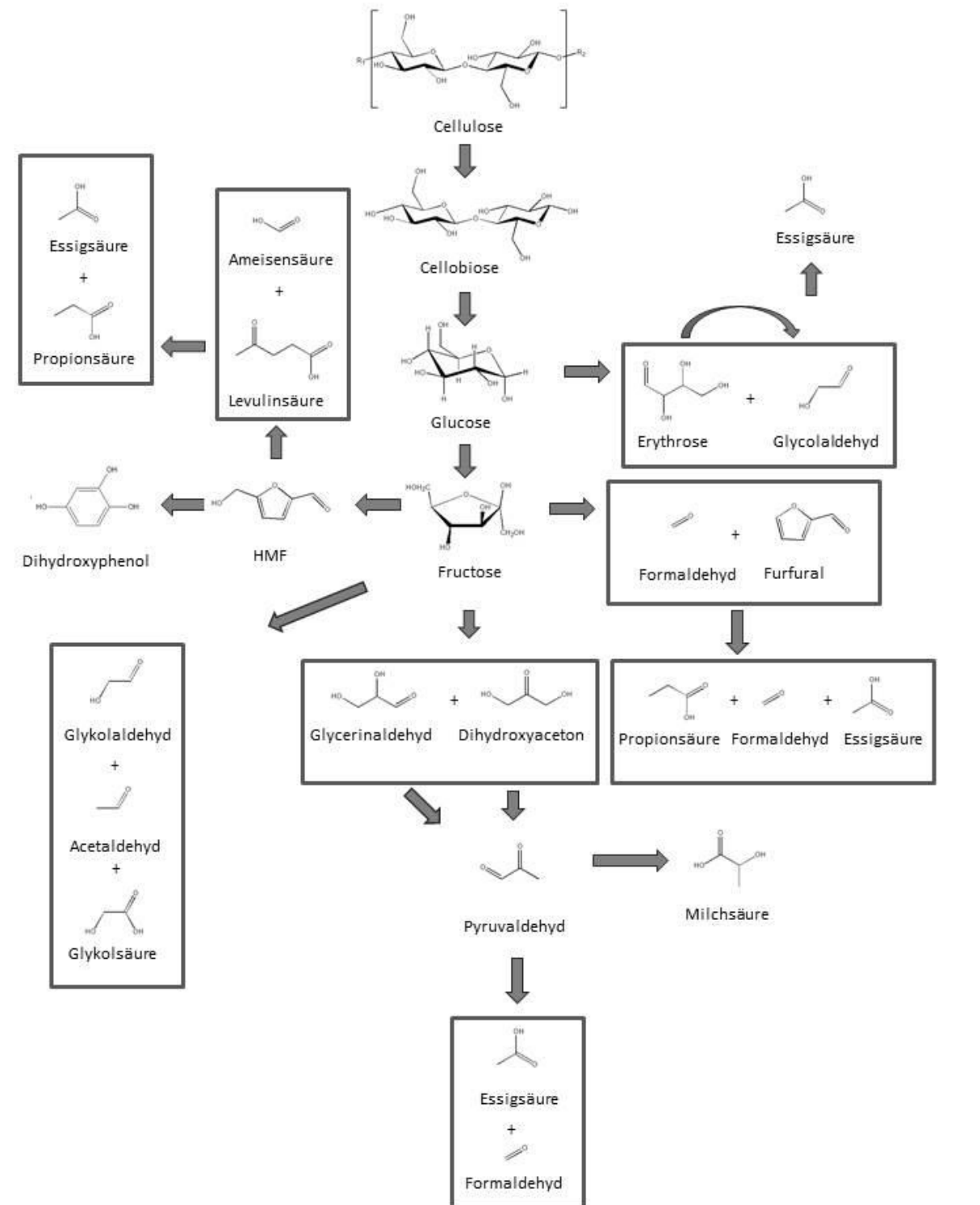


Abbildung 6-125: Schematische Übersicht der ablaufenden Prozesse während der HTC von Kohlenhydraten. Rot dargestellt die Gasphase, Blau die wässrige Phase und Grau die Feststoffphase.

7. Hydrothermale Carbonisierung von Lignin

Lignin ist wie Cellulose eine der Hauptkomponenten von realer Biomasse. Da es für Mensch und Tier nur schwer bis gar nicht verwertbar ist, ist seine Verwendung ohne Konkurrenz zu Nahrungsmitteln möglich. Eine Analyse des Reaktionsverhaltens ist notwendig, um eine potentielle Umsetzung von Lignin in der HTC besser zu verstehen und zu realisieren.

7.1. Hydrothermale Umsetzung von der Lignin-Modellkomponente Protobind 1000

Als Lignin-Modellkomponente wurde Protobind 1000 verwendet. Im Folgenden werden kinetische Messungen vorgestellt, die den Einfluss von Zusätzen und Reaktionstemperatur untersuchen.

7.1.1. Einfluss der Temperatur

Wie in Kapitel 6 beschrieben besitzt die Reaktionstemperatur einen großen Einfluss auf die HTC von Kohlenhydraten. Folglich sind auch unterschiedliche Produktverteilungen und Strukturen des Festkörpers bei der Umsetzung von Lignin zu erwarten. Im Folgenden sind die Ergebnisse aus der Feststoffanalyse, der Wasser- und der Gasphase dargestellt.

Feststoff

Bei der HTC von Lignin kann bei allen untersuchten Temperaturen Feststoff isoliert werden. Der Kohlenstoffanteil beträgt bereits bei 130 °C über 65 % (g g^{-1}) und nimmt mit steigender Temperatur nahezu linear bis auf einen Wert von 70,6 % (g g^{-1}) bei 230 °C zu.

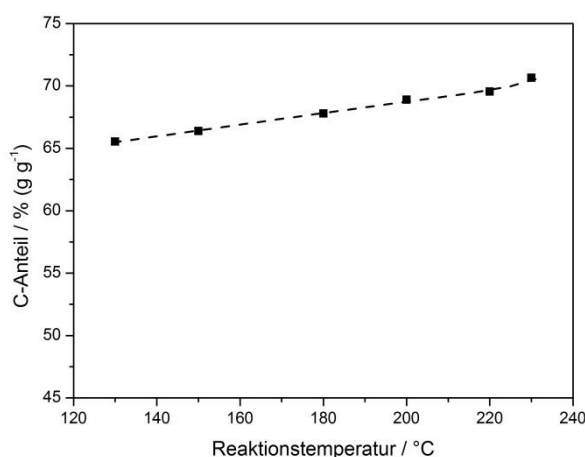


Abbildung 7-1: C-Anteil der durch die HTC von Lignin nach 20 h gebildeten Feststoffe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Tabelle 7-1 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse und die Kohlenstoffeffizienzen. Lignin enthält auch stickstoffhaltige Gruppen. Allerdings ändert sich der Stickstoffanteil im Rahmen der Fehlertoleranz nur geringfügig. Vermutlich liegt der Stickstoff gebunden in aromatischen Strukturen vor, die während der Reaktion unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffeffizienz steigt zunächst an und erreicht bei 180 °C und einem Wert von 63,2 % (g g⁻¹) ihr Maximum. Anschließend fällt sie bis auf 45,6 % (g g⁻¹) bei 230 °C ab.

Tabelle 7-1: Übersicht über die erhaltenen Elementaranalysedaten und die Kohlenstoffeffizienz C_{eff} bei der HTC von Lignin (10 % (g g⁻¹)) nach 20 h.

Reaktions- temperatur / °C	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil* / % (g g ⁻¹)	C_{eff} / % (g g ⁻¹)
Unbehandeltes Lignin	1,15	61,92	6,16	30,77	-
130	1,16	65,55	6,26	27,03	48,24
150	1,19	66,39	6,33	26,09	60,33
180	0,96	67,80	6,22	25,02	63,19
200	1,08	68,90	6,27	23,74	58,54
220	1,42	69,56	6,41	22,62	54,30
230	1,08	70,67	6,24	22,02	45,58

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g⁻¹)

In Abbildung 7-2 sind die chemischen Veränderungen im DRIFT-Spektrum zu sehen. Dabei kann im Wellenzahlbereich um 3644 cm⁻¹ ein Ansteigen der Bandenintensität beobachtet werden. Diese Schwingung ist vergleichbar mit der OH-Bande von Phenol (bei 3650 cm⁻¹). Die Erhöhung der Bandenintensität ist ein Indiz für die Hydrolyse von phenolischen Ethergruppen, die über die aromatischen Strukturen verknüpft sind.

Darüber hinaus ist mit zunehmender Reaktionstemperatur die Abnahme der Bandenintensität im Bereich kleinerer Wellenzahlen um 3380 cm⁻¹ zu beobachten. Dabei könnte es sich um Dehydratisierungsreaktionen am aliphatischen Teil des Polymers handeln. Dies erklärt auch den Intensitätsrückgang der Alkan-Schwingungen bei 2930 cm⁻¹.

Im unteren Wellenzahlbereich sind zudem zwei deutliche Rückgänge in der Bandenintensität bei 1700 und 1600 cm⁻¹ zu sehen. Ein Teil der Aromaten und der Carbonylstrukturen scheint in die wässrige Phase über zu gehen.

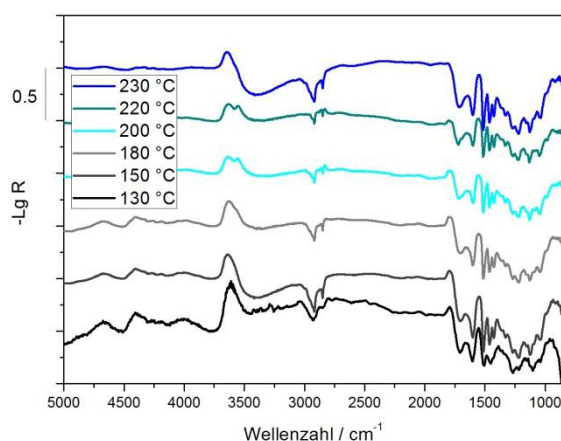


Abbildung 7-2: Differenz-DRIFT-Spektren der HTC Proben mit Lignin (5 % (g g⁻¹)) als Ausgangsstoff nach einer Reaktionszeit von 20 h mit dem Edukt Lignin als Referenz.

Wässrige Phase

In der wässrigen Phase sind wie auch bei der HTC von Kohlenhydraten hauptsächlich zwei Gruppen von Komponenten zu finden. Abbildung 7-3 (a) zeigt die Konzentration verschiedener Säuren in Abhängigkeit von der Temperatur. Essigsäure und Glykolsäure nehmen kontinuierlich an Konzentration zu. Auch eine Zunahme des Propionsäuregehaltes mit steigender Temperatur wird beobachtet. Jedoch wird bei 220 und 230 °C eine starke Steigerung detektiert. Die Konzentrationen von Maleinsäure und Ameisensäure weisen ein Maximum in ihrem Verlauf auf. Dies kann auf eine Zersetzungsreaktion beziehungsweise auf eine Abreaktion zurückgeführt werden.

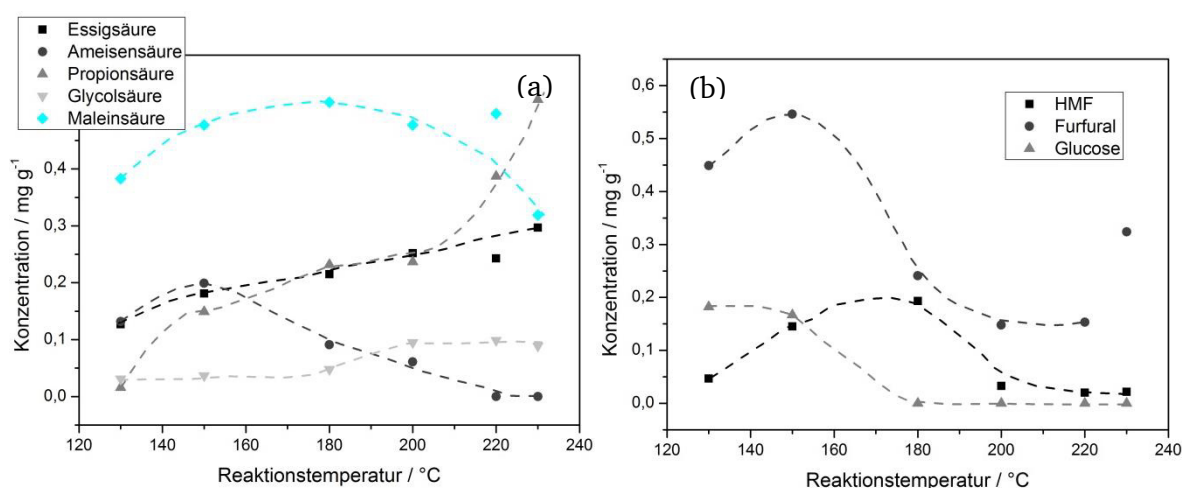


Abbildung 7-3: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Lignin (5 % (g g⁻¹)) nach 20 h bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Neben Säuren entstehen Aldehyde (siehe Abbildung 7-3 (b)). Als Hauptprodukte werden HMF und Furfural beobachtet. Diese zeigen ein Maximum im Konzentrationsverlauf bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Dies deutet auf eine Weiterreaktion zur Bildung von z.B. Feststoff hin. Neben den in Abbildung 7-3 dargestellten Aldehyden entstehen weitere Komponenten wie Vanillin und Formaldehyd. Eine Kalibrierung dieser Komponenten war jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit von Vanillin bzw. der Polymerisation von Formaldehyd nicht möglich.

Gasphase

- Die Bildung von Gasen findet im Vergleich zur Umsetzung von Kohlenhydraten (Cellulose bei 22 mL g^{-1}) deutlich weniger statt. So wird bei 220°C nur eine Gasmenge von 9 mL g^{-1} gebildet. Auch zeigt der Anstieg keine schnelle Erhöhung wie bei den Kohlenhydraten sondern eine langsame Zunahme, die mit höheren Temperaturen immer kleiner wird. Als Hauptkomponente der Gaszusammensetzung wird jedoch wie bei den Kohlenhydraten Kohlenstoffdioxid analysiert. Als weitere Gase sind geringe Mengen an Kohlenstoffmonoxid und Methan zu beobachten.

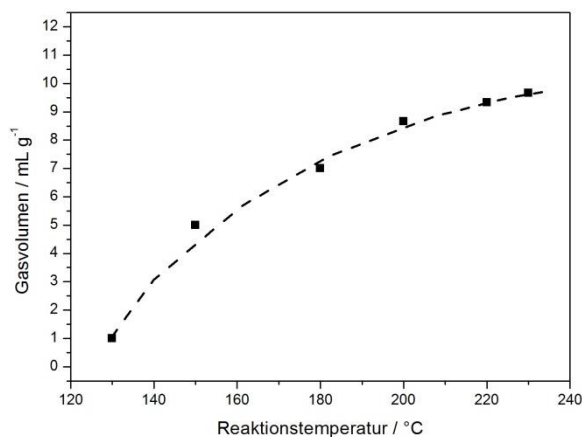


Abbildung 7-4: Bei der HTC von Lignin ($5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$) nach 20 h entstehendes Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

7.1.2. Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Um genauere Aussagen über die Vorgänge während der HTC treffen zu können, werden kinetische Messungen bei Temperaturen von 180, 200 und 220°C durchgeführt und das Produktspektrum analysiert. Teile der Messungen wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von Elisabeth Hocke durchgeführt [Hoc-11].

Feststoff

Die bei der HTC von Lignin erhaltenen Feststoffe ähneln sich in ihrem Aussehen unabhängig von der Temperatur oder Reaktionszeit. Dabei entstehen dunkelbraune bis schwarze verbackte Fragmente, die erst durch mechanische Zerkleinerung ein pulverförmiges Aussehen bekommen.

Der C-Anteil von ca. 62 % (g g^{-1}) im Ausgangsstoff ist bereits sehr hoch und lässt sich nach 1 h bei 180 °C auf über 66 % (g g^{-1}) steigern. Mit zunehmender Reaktionszeit wird eine weitere Erhöhung auf knapp 69 % (g g^{-1}) erreicht. Bei höheren Temperaturen steigt dieser noch geringfügig an. So wird bei 200 °C ein Kohlenstoffgehalt um 70 % (g g^{-1}), bei 220 °C über 70 % (g g^{-1}) erhalten. Die Reaktionszeit erhöht den C-Anteil nahezu linear, allerdings mit einer geringeren Steigung.

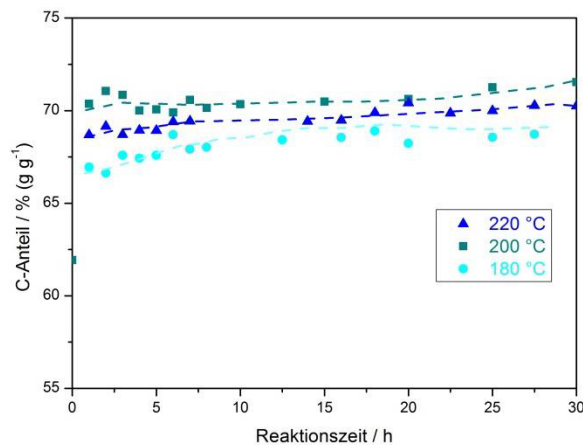


Abbildung 7-5: C-Anteil der durch HTC von Lignin (5 % (g g^{-1})) erhaltenen Proben bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

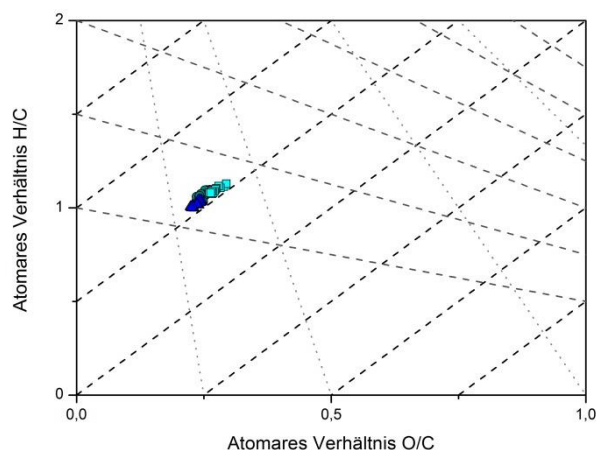


Abbildung 7-6: Van-Krevelen-Diagramm der HTC Lignin-Proben bei verschiedenen Temperaturen von 180, 200 und 220 °C bei unterschiedlichen Verweilzeiten. Die gestrichelte schwarze Linie (- - - -)

entspricht der Dehydratisierung, die gestrichelte graue Linie (-----) der Decarboxylierung und die gepunktete hellgraue Linie (.....) der Demethanisierung.

Das Van-Krevelen-Diagramm in Abbildung 7-6 zeigt wie eng die Prozesse beieinander liegen. Bei allen Temperaturen finden fast ausschließlich Dehydratisierungsreaktionen statt. Die Kurve verschiebt sich mit zunehmender Temperatur nach links unten.

Die strukturellen Veränderungen sind in Abbildung 7-7 mittels DRIFTS dargestellt. Im Vergleich zur HTC von Cellulose (siehe Abbildung 6-11) sind beim Lignin über die Reaktionszeit deutlich weniger Veränderungen in der Bandenstruktur zu beobachten. Die Spektren ändern sich kaum. Im oberen Wellenzahlbereich wächst zunächst nur die Bande bei 3660 cm^{-1} an. Mit zunehmender Zeit ist die Bildung einer weiteren Bande bei 3550 cm^{-1} zu erkennen und bei 2950 cm^{-1} wird ein Rückgang der Bandenintensität beobachtet. Letztere Bande zeigt jedoch kaum Veränderungen mit der Zeit. Bei 1800 cm^{-1} ist eine Zunahme und bei 1700 und 1600 cm^{-1} eine Abnahme der Bandenintensität erkennbar. Jedoch sind keine Veränderungen mit der Reaktionszeit zu beobachten. Innerhalb des Feststoffes finden folglich kaum Reaktionen statt. Die Veränderungen entstehen bereits bei der Bildung des Solids.

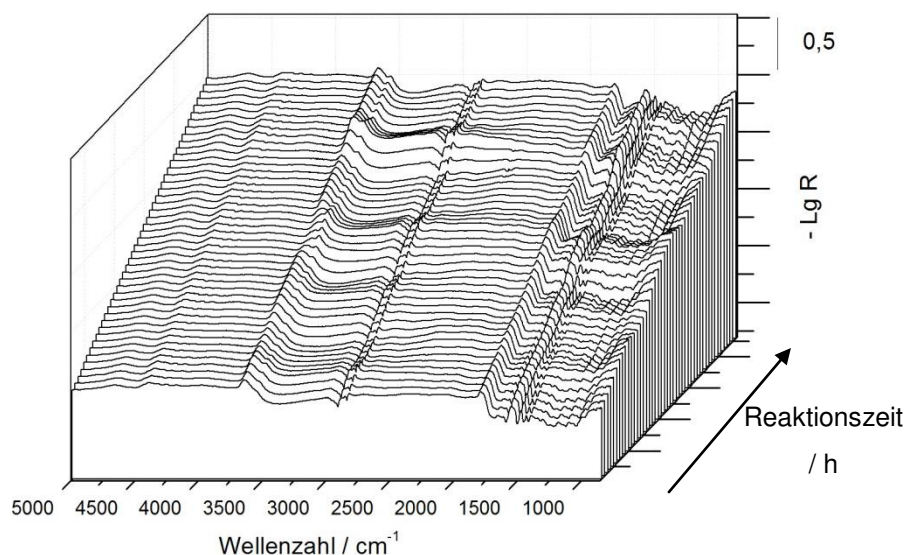


Abbildung 7-7: Differenz-DRIFT-Spektren im Verlauf der Reaktionszeit bei der HTC von Lignin (5 % (g g⁻¹)) bei 200 °C. Um einen besseren Überblick über die Entwicklung zu bekommen, wurde die Spektrenanzahl durch lineare Interpolation verdreifacht.

Um die Entwicklung im Verlauf der Reaktionszeit zu beobachten, sind die Spektren hintereinander in Abbildung 7-8 dargestellt. Im hohen Wellenzahlbereich bei 3660 cm^{-1} nimmt die Bandenintensität mit der Zeit zu. Hier ist zu Beginn die Bildung von großen

Mengen an aziden OH-Gruppen zu sehen, deren Konzentration nach 8 h nur noch geringfügig erhöht wird. Im unteren Wellenzahlbereich zwischen 1800 und 1600 cm^{-1} werden im Vergleich zum Edukt zwei negative Banden gebildet. Diese verändern sich während der Reaktion kaum. Die Konzentration an Alken- und Carbonylstrukturen bleibt also während der Reaktion nahezu konstant. Im Bereich der CH-Schwingungen bei 3000 cm^{-1} nimmt die Bandenintensität mit zunehmender Reaktionszeit ab.

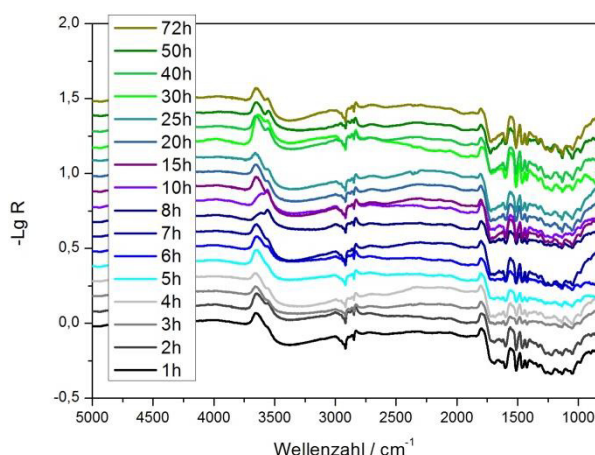


Abbildung 7-8: DRIFT-Spektren im kinetischen Verlauf bei der Umsetzung von Lignin (5 % (g g^{-1})) bei 200 °C.

Wässrige Phase

Während der HTC von Lignin werden verschiedene wasserlösliche Komponenten gebildet (siehe Abbildung 7-9). Bei den Säuren ist die Essigsäure die Hauptkomponente. Diese steigt schon nach kurzen Reaktionszeiten von ca. 3 h auf ein konstantes Niveau. Daneben entsteht Glykolsäure, die wie die Essigsäure ein konstantes Niveau erreicht, und Ameisensäure. Letztere zeigt ein Maximum im Konzentrationsverlauf.

Zudem entsteht bei den Aldehyden Furfural als Hauptkomponente. Dieses wird bereits am Anfang der Reaktion schnell gebildet und fällt dann auf ein konstantes Niveau ab. HMF zeigt einen ähnlichen Verlauf, jedoch bei geringeren Konzentrationen. In sehr geringen Mengen konnte zudem Isopropanol detektiert werden.

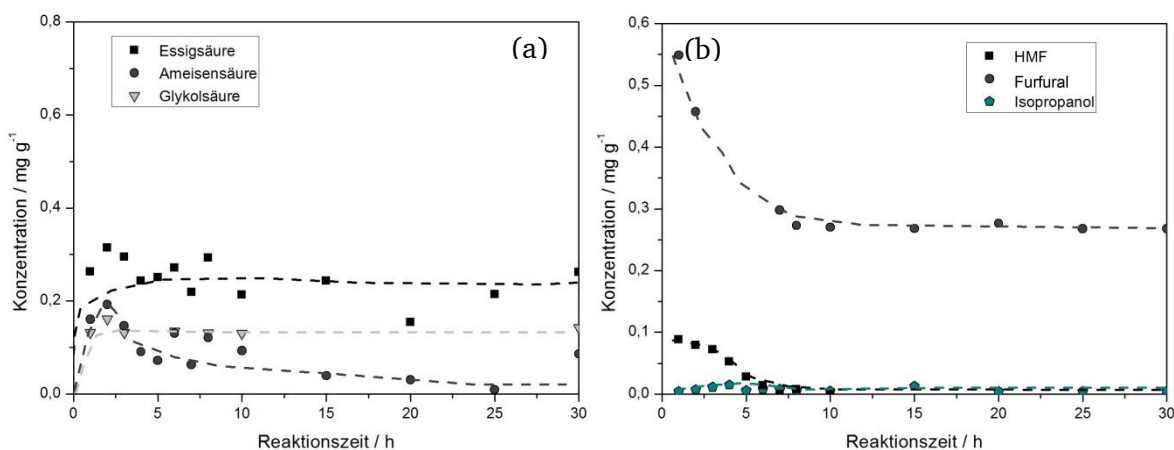


Abbildung 7-9: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Lignin bei 200 °C.

7.1.3. Einfluss von Zusätzen bei der HTC von Lignin

Im vorherigen Kapitel wurde der große Einfluss von Zusätzen auf das Reaktionsverhalten beobachtet. Ob dieser Einfluss von Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) und Natriumcarbonat ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) auch auf die HTC von Lignin zu sehen ist, wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

I. Kinetik unter Zusätzen

Zunächst wird die Kinetik der HTC von Lignin unter Zusatz von Essigsäure und Natriumcarbonat vorgestellt.

(a) Zugabe von Essigsäure

Die Zugabe von Essigsäure bewirkt bei der Umsetzung von Kohlenhydraten eine Katalyse der Hydrolyse und der Eliminierungsreaktionen. Der Einfluss von Essigsäure auf die hydrothermale Umsetzung von Lignin wird im Folgenden beschrieben.

Feststoff

Der C-Anteil nach der hydrothermalen Umsetzung von Lignin mit Essigsäure in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist in Abbildung 7-10 dargestellt. Mit zunehmender Reaktionszeit ist nur eine geringe Steigerung des C-Anteils von ca. $66,5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ nach 2 h auf $68 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ bei 25 h und 180 °C möglich. Bei Erhöhung der Temperatur auf 220 °C erhöht

sich der C-Anteil auf ca. 71 % (g g^{-1}) nach 20 h. Mit höherer Temperatur reduziert sich der weitere Anstieg über die Reaktionszeit.

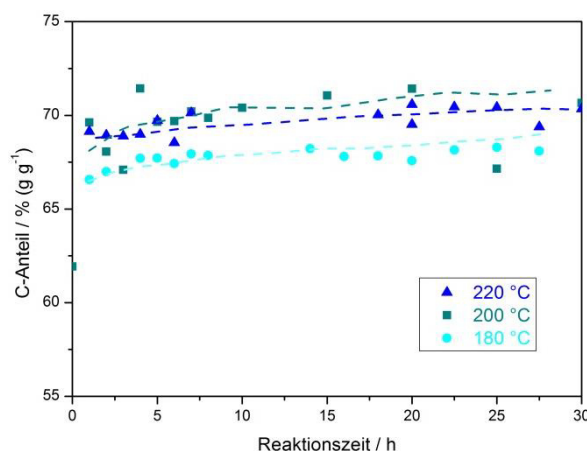


Abbildung 7-10: C-Anteil nach der HTC von Lignin bei Zusatz von **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)** in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

In Abbildung 7-11 sind die nach der Reaktion aufgenommenen DRIFT-Spektren dargestellt. Im oberen Wellenzahlbereich sind kaum Veränderungen zu sehen. Im Vergleich zum Edukt bilden sich bei 3660 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} Banden, die über die gesamte Reaktionszeit konstante bleiben.

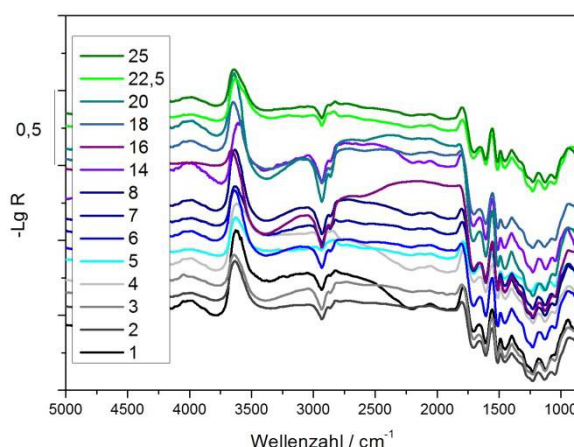


Abbildung 7-11: DRIFT-Spektren im kinetischen Verlauf bei der Umsetzung von Lignin ($10 \text{ % (g g}^{-1}\text{)}$) bei 180 °C unter Zusatz von **Essigsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)**.

Wässrige Phase

Bei der Umsetzung von Lignin mit Essigsäure entstehen die bereits oben beschriebenen wässrigen Komponenten. Bei den Säuren dominiert die Essigsäure. Diese steigt leicht über

ihre Ausgangskonzentration an. In geringeren Konzentrationen wird auch Propionsäure gebildet. In den ersten Stunden steigt die Konzentration an und bleibt über die Reaktionszeit nahezu konstant.

Die Aldehyde zeigen alle ein Maximum in den ersten Stunden. Als Hauptprodukt entsteht Furfural. Seine Konzentration besitzt ein Maximum bei 3 h und liegt nach ca. 10 h unterhalb der Nachweisgrenze. HMF zeigt einen vergleichbaren Verlauf jedoch bei deutlich niedrigeren Konzentrationen. Fructose und Isopropanol werden in nur geringen Mengen gemessen.

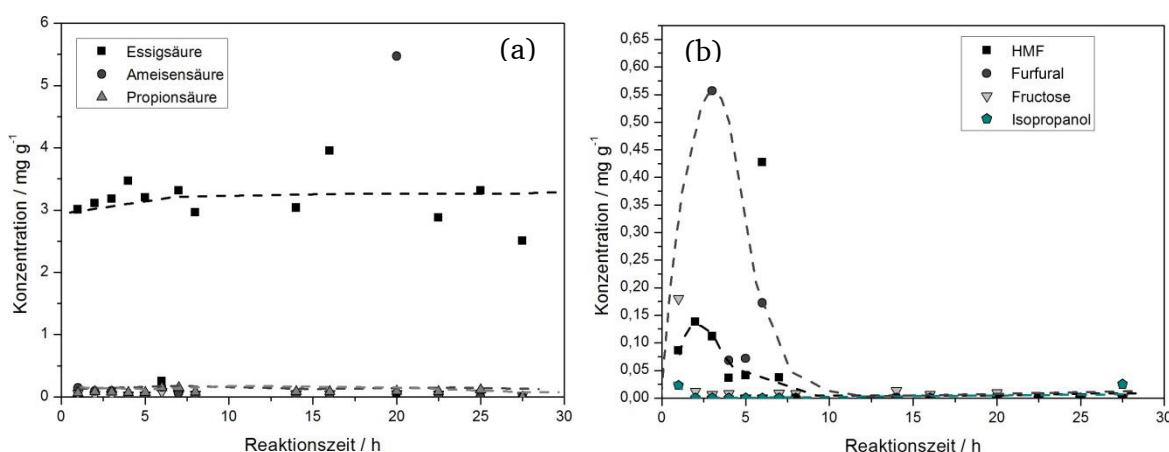


Abbildung 7-12: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Lignin bei 180 °C unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)**.

(b) Zugabe von Natriumcarbonat

Neben Essigsäure besitzt auch Natriumcarbonat einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf der HTC von Kohlenhydraten. Die Experimente, welchen diesen Einfluss auf die Umsetzung von Lignin untersuchen, werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Feststoff

In Abbildung 7-13 ist der C-Anteil des nach der HTC von Lignin entstehenden Feststoffes aufgetragen. Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C steigert sich der C-Anteil von ca. 64 % (g g⁻¹) nach 1 h auf ca. 66 % (g g⁻¹) nach einer Zeit von 30 h. Bei Erhöhung der Temperatur steigert sich der C-Anteil auf über 70 % (g g⁻¹). Während die Reaktionszeit nur einen geringen Einfluss auf den C-Gehalt besitzt, ist die Temperatur ein wichtiger Parameter.

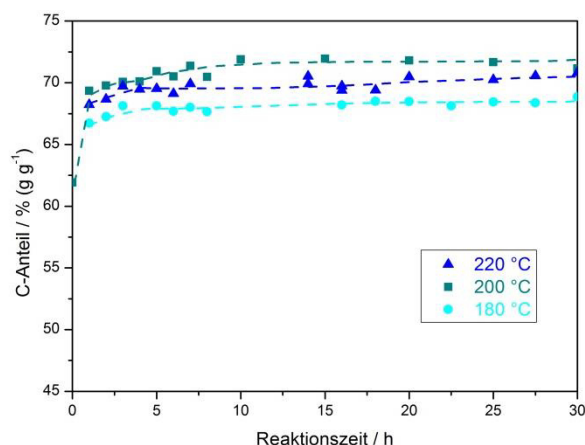


Abbildung 7-13: C-Anteil des bei der HTC entstehenden Feststoffes bei Zusatz von **Natriumcarbonat** ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Neben der elementaren Zusammensetzung wird auch die chemische Struktur mittels DRIFTS untersucht (siehe Abbildung 7-14). Bei Vergleich der Spektren sind kaum Unterschiede mit der Reaktionszeit zu sehen.

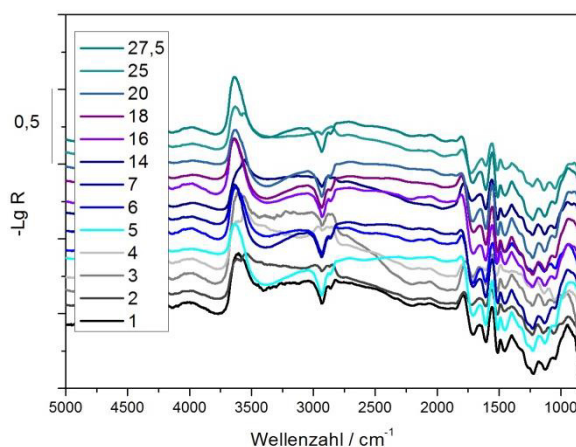


Abbildung 7-14: DRIFT-Spektren im kinetischen Verlauf bei der Umsetzung von Lignin ($5 \% (\text{g g}^{-1})$) bei $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Zusatz von **Natriumcarbonat** ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Wässrige Phase

In Abbildung 7-15 sind die unter Zusatz von Natriumcarbonat entstehenden wässrigen Komponenten dargestellt. Hauptsächlich entstehen Essig- und Propionsäure. Zunächst steigt die Konzentration von Essigsäure stark an, nimmt jedoch nach 10 h ein konstantes Niveau an. Propionsäure wird bereits in den ersten Stunden gebildet, steigt jedoch anschließenden noch deutlich an. Die Konzentration an Glykolsäure zeigt ein Maximum bei 5 h.

Bei den Aldehyden wird Furfural als Hauptprodukt beobachtet. Dieses bildet ein Maximum bei vergleichsweise hohen Reaktionszeiten von ca. 25 h. HMF besitzt einen ähnlichen Konzentrationsverlauf jedoch bei deutlich niedrigeren Konzentrationen. Neben HMF und Furfural wird auch Isopropanol in höheren Konzentrationen gemessen. Der Verlauf zeigt ein Maximum.

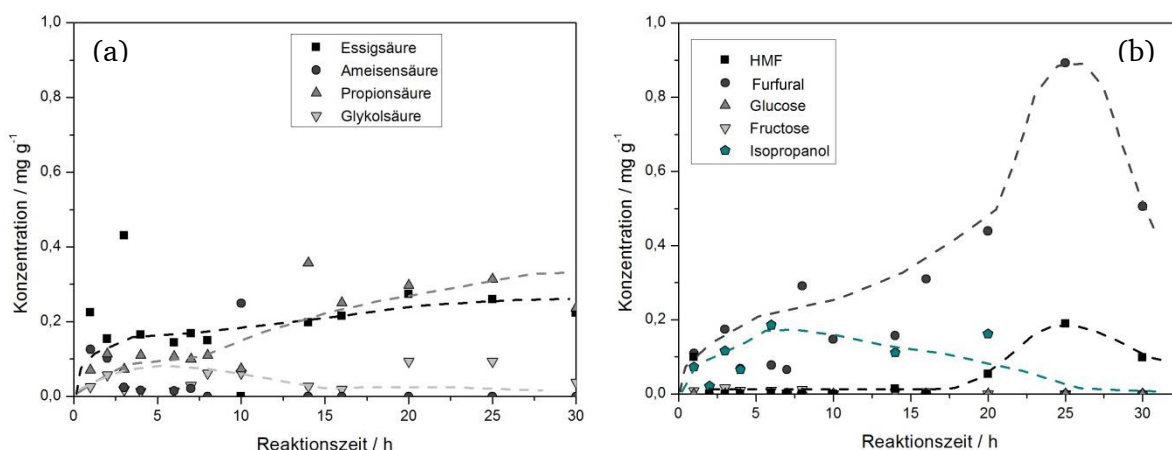


Abbildung 7-15: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Lignin bei 220 °C unter Zusatz von **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

II. Vergleich der Zusätze

Um den Einfluss von Salzen und Säuren wie sie auch in realer Biomasse zu finden, wurden der Lignin-Suspension Essigsäure beziehungsweise Natriumcarbonat zugesetzt. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Elementaranalyse und Flüssigphasenanalyse vorgestellt.

(a) Umsetzung bei 180 °C

Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C findet eine vergleichsweise langsame Umsetzung von Lignin zu Biokohle statt. Im folgenden Abschnitt wird dargestellt, wie die Reaktion durch Säuren und Basen beeinflusst wird.

Feststoff

In Abbildung 7-16 ist der C-Anteil des entstandenen Feststoffes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Dieser beginnt bei 66 % (g g⁻¹) und steigert sich mit zunehmender Reaktionszeit auf ca. 68 % (g g⁻¹) nach 30 h. Weder Essigsäure noch Natriumcarbonat besitzen einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf.

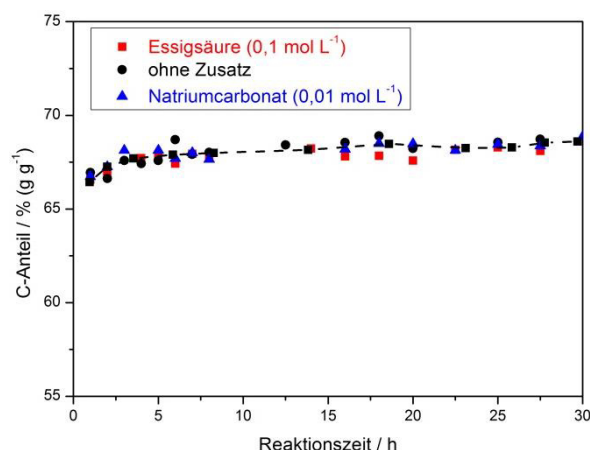


Abbildung 7-16: C-Anteil des bei der HTC entstehenden Feststoffes bei **180 °C** im Verlauf der Reaktionszeit **ohne Zusatz**, unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)**.

In Abbildung 7-17 ist der Vergleich der verschiedenen Feststoffstrukturen nach 8 h abhängig von Zusätzen dargestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Der Reaktionsverlauf scheint bei einer Temperatur von 180 °C nicht oder nur geringfügig von Zusätzen beeinflusst zu sein.

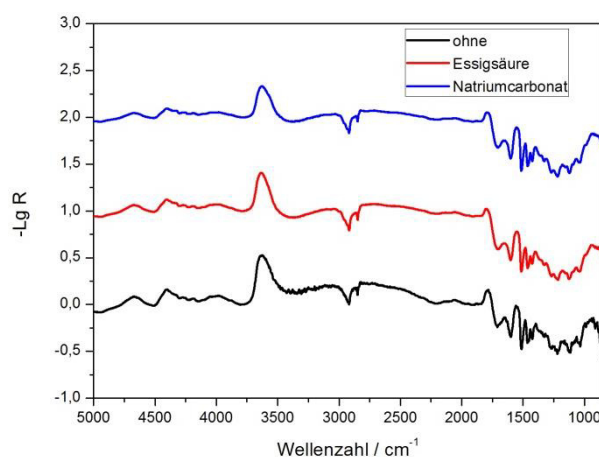


Abbildung 7-17: Vergleich der verschiedenen DRIFT-Spektren bei **180 °C** nach einer Reaktionszeit von 8 h in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Zusätze.

Wässrige Phase

In Abbildung 7-18 ist der kinetische Verlauf der wichtigsten Komponenten während der HTC von Lignin bei 180 °C dargestellt. Bei den Säuren dominiert die Ameisensäure. Ihre Konzentration zeigt bei allen getesteten Zusätzen ein Maximum in den ersten Stunden. Je höher der pH-Wert desto ausgeprägter ist das Maximum. Die Konzentration der Propionsäure

steigt zunächst an und verläuft anschließend nahezu konstant. Die Zusätze haben kaum einen Einfluss auf den Konzentrationsverlauf.

Bei den Aldehyden wird Furfural als Hauptkomponente gebildet. Ihr Konzentrationsverlauf zeigt ebenfalls ein Maximum in den ersten Stunden. Ohne Zusätze ist dieses am stärksten ausgeprägt, gefolgt von der Reaktionsführung mit Essigsäure. Bei HMF zeigt sich eine analoge Reihenfolge. Allerdings sind die gemessenen Konzentrationen wesentlich geringer.

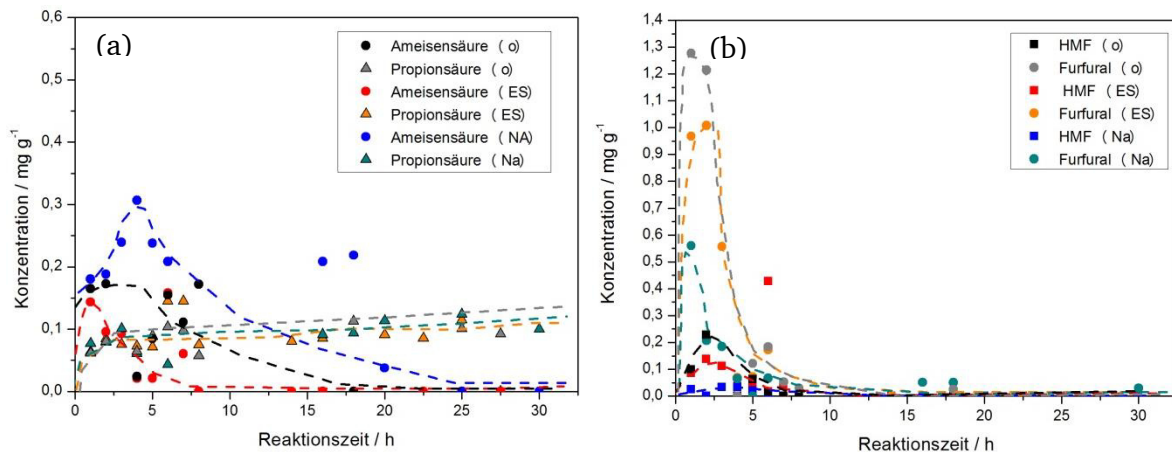


Abbildung 7-18: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Lignin bei 180 °C mit verschiedenen Zusätzen.

(b) Umsetzung bei 200 °C

Da viele industrielle Umsetzungen bei 200 °C stattfinden, wird nachfolgend der Einfluss der Zusätze in diesen Temperaturbereich beschrieben.

Feststoff

In Abbildung 7-19 ist der kinetische Verlauf des C-Anteils bei 200 °C unter Zusatz von Essigsäure bzw. Natriumcarbonat dargestellt. Wie bereits bei 180 °C sind kaum Unterschiede zwischen den Verläufen zu erkennen. Schon nach 2 h ist ein C-Anteil von ca. 70 % (g g⁻¹) erreicht, der mit zunehmender Reaktionszeit nur geringfügig auf ca. 71 % (g g⁻¹) ansteigt.

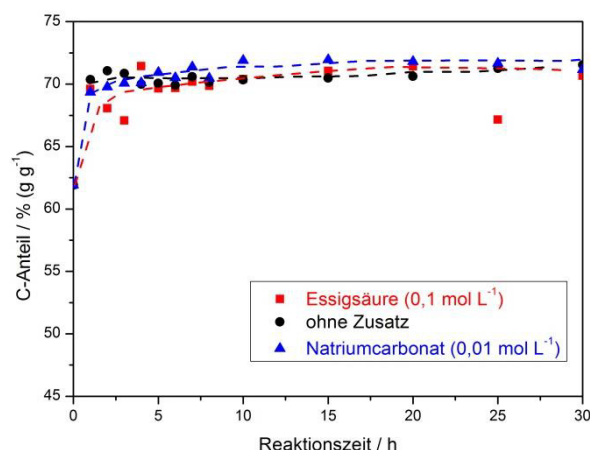


Abbildung 7-19: Kinetischer Verlauf des C-Anteils des nach der HTC von Lignin bei 200 °C entstehenden Feststoffes mit verschiedenen Zusätzen.

Abbildung 7-20 stellt die Unterschiede in der chemischen Struktur in Abhängigkeit von den Zusätzen bei 200 °C dar. Im unteren Wellenzahlbereich und auch bei 3000 cm⁻¹ sind wie auch bei 180 °C kaum Unterschiede zwischen den Spektren zu erkennen. Bei höheren Wellenzahlen bei 3500 cm⁻¹ hingegen zeigen sich Unterschiede. In allen drei Fällen bildet sich ein Doppelpeak bei 3550 und 3640 cm⁻¹. Das Verhältnis dieser Banden zeigt jedoch signifikante Unterschiede. Ohne Zusätze bildet sich eine stärkere Bande bei 3550 cm⁻¹, welche eher alkoholischen OH-Gruppen zuzuordnen sind. Mit Essigsäure hingegen bildet sich vermehrt die Bande bei 3640 cm⁻¹, eine azide OH-Gruppe. Natriumcarbonat als Zusatz zeigt eine breite Bande bei 3640 cm⁻¹ und eine ebenso hohe Bandenintensität bei 3550 cm⁻¹.

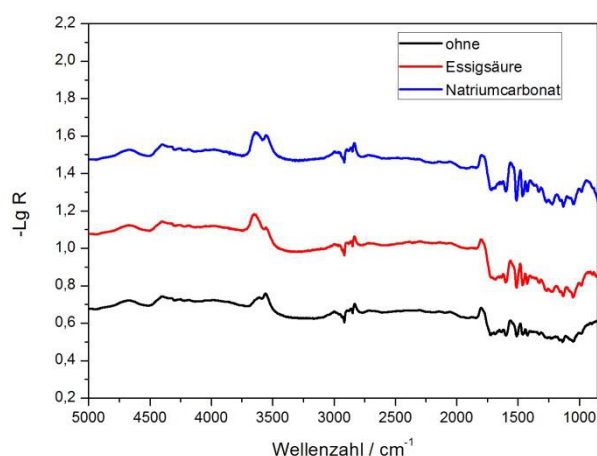


Abbildung 7-20: Vergleich der verschiedenen DRIFT-Spektren bei 200 °C nach einer Reaktionszeit von 8 h in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Zusätzen.

Wässrige Phase

Die Konzentrationsverläufe der wasserlöslichen Komponenten bei 200 °C ähneln denen bei 180 °C. Bei den Säuren wird die Ameisensäure am Anfang der Reaktion gebildet und wieder zersetzt. Die Glykolsäure hingegen zeigt nach der anfänglichen Bildung nur einen langsamen Abfall. Bei beiden Reaktionen ist die Konzentration der Komponenten bei höheren pH-Werten im gesamten Verlauf größer.

Die Aldehyde sind bei der Umsetzung mit Natriumcarbonat kaum messbar. Furfural als Hauptkomponente wird zunächst gebildet und reagiert schnell innerhalb der ersten 10 h ab. Essigsäure besitzt kaum Einfluss auf den Konzentrationsverlauf.

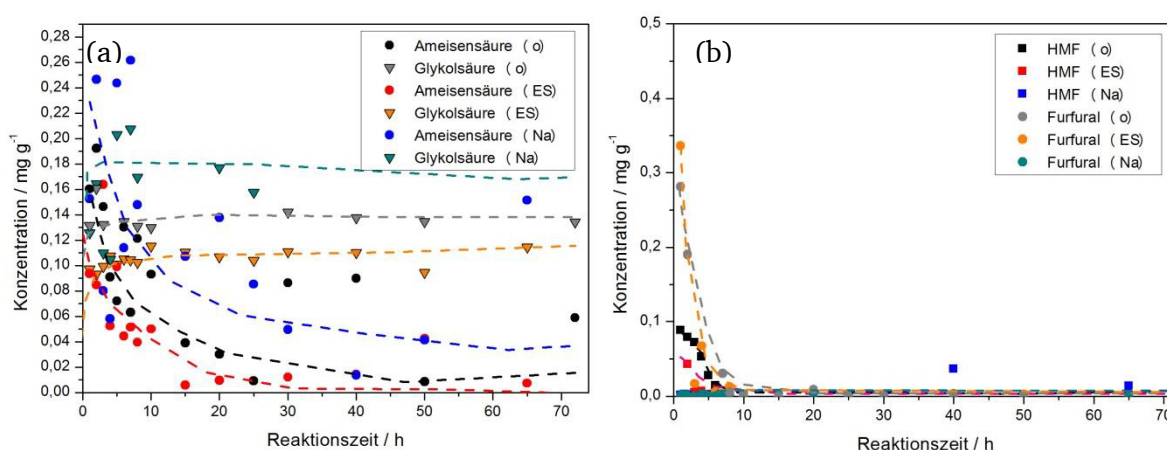


Abbildung 7-21: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Lignin bei 200 °C mit verschiedenen Zusätzen.

(c) Umsetzung bei 220 °C

Bei einer höheren Temperatur von 220 °C ist, wie bereits beschrieben, mit kaum einem Einfluss von Säuren und Basen zu rechnen. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der bei 220 °C mit verschiedenen Zusätzen durchgeführten Experimente dargestellt.

Feststoff

Wie bereits bei 180 und 200 °C sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den C-Anteilen des Feststoffes bei den untersuchten Reaktionsbedingungen zu erkennen (siehe Abbildung 7-22). Er steigt sich bereits nach 1 h auf ca. 66 % (g g^{-1}) und auf über 70 % (g g^{-1}) nach 30 h.

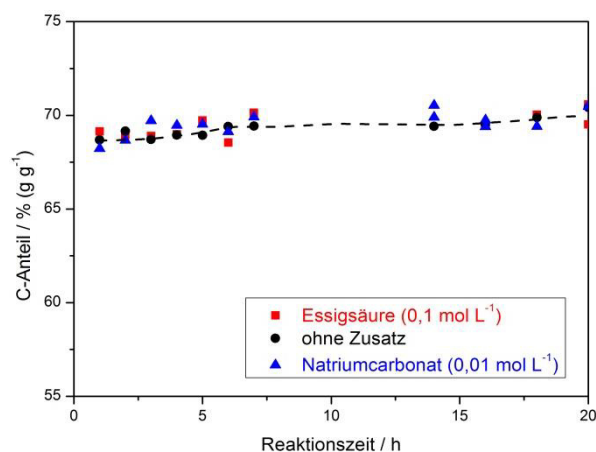


Abbildung 7-22: Kinetischer Verlauf des C-Anteils des nach der HTC von Lignin entstehenden Feststoffes bei **220 °C**.

In Abbildung 7-23 sind die chemischen Veränderungen der Feststoffe nach der HTC von Lignin bei 220 °C dargestellt. Zwischen den Spektren sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Einzig bei der Umsetzung mit Essigsäure bildet die Bande bei 3640 cm^{-1} eine Schulter bei 3560 cm^{-1} .

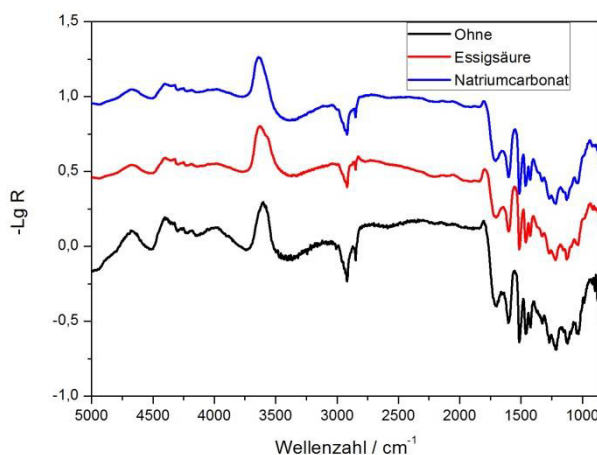


Abbildung 7-23: Vergleich der verschiedenen DRIFT-Spektren bei **220 °C** nach einer Reaktionszeit von 7 h in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Zusätzen.

Wässrige Phase

Der kinetische Verlauf der wässrigen Komponenten bei 220 °C ist in Abbildung 7-24 dargestellt. Ameisensäure zerfällt dabei so schnell, dass sie nur in geringen Konzentrationen zu Beginn der Reaktion detektiert wird. Die Konzentration von Propionsäure ist bei der hohen Temperatur deutlich größer als bei 180 und 200 °C und steigt noch weiter an. Mit Natriumcarbonat werden die höchsten Konzentrationen erreicht.

Bei den Aldehyden hingegen bilden die Konzentrationen von Furfural und HMF durch Erhöhung der Temperatur auf 220 °C deutliche Maxima bei ca. 25 h. Ohne Zusätze und mit Essigsäure findet eine schnelle Abreaktion der Komponenten statt.

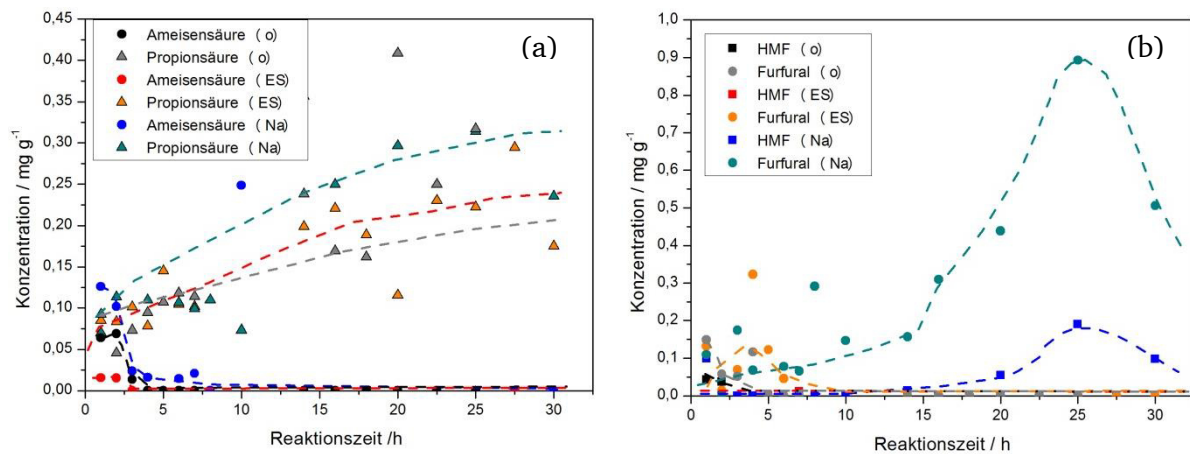


Abbildung 7-24: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Lignin bei 220 °C mit verschiedenen Zusätzen.

7.2. Zusammenfassung und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus der HTC des Lignins beschrieben. Diese sollen anhand der einzelnen Phase diskutiert werden. Anschließend werden Überlegungen zum Mechanismus der Umsetzung von Lignin vorgestellt.

a.) Feststoff

Der Feststoff wird durch zwei Haupteigenschaften charakterisiert: die Elementarzusammensetzung und die chemische Struktur.

Elementarzusammensetzung

Die Modellkomponente Lignin besitzt bereits als Ausgangsstoff hohe Kohlenstoffgehalte von knapp 62 % (g g^{-1}). Dieser kann in der HTC bis auf Werte über 70 % (g g^{-1}) gesteigert werden. Die Kohlenstoffeffizienz liegt zwischen 50-60 % (g g^{-1}).

- Die Erhöhung des C-Anteils beginnt bereits bei 130 °C. Der Anstieg des Kohlenstoffanteils mit zunehmender **Reaktionstemperatur** erfolgt anschließend nahezu linear. Bei 180 °C stellt sich die maximale Kohlenstoffeffizienz ein.
- Durch Variation der **Reaktionszeit** kann die elementare Zusammensetzung kaum beeinflusst werden. Bereits nach einer Stunde sind kaum noch Veränderungen zu erkennen.
- Auch der **Zusatz** von Säuren oder Basen wirkt sich kaum auf den CHN-Gehalt aus.

Chemische Struktur

Lignin besitzt als Edukt ein stark vernetztes aromatisches System. Dieses wird durch die HTC zunehmend ausgebaut. Zwar werden auch vermehrt Etherbindungen hydrolysiert, wie anhand der phenolischen OH-Gruppen zu sehen ist, jedoch zeigen sich auch Dehydratisierungsreaktionen.

- Bei höheren **Temperaturen** liegen vermehrt phenolische OH-Gruppen vor. Auch wird zunehmend der Rückgang von Carbonyl- bzw. Alkylgruppen mit der Temperatur beobachtet.
- Wie auch bei der elementaren Zusammensetzung ändert sich nach der ersten Stunde mit längeren **Reaktionszeiten** die chemische Struktur kaum.

-
- Die **Zusätze**, Essigsäure und Natriumcarbonat, beeinflussen die Bildung bzw. Eigenschaften des Feststoffes unter den untersuchten Reaktionsbedingungen kaum

b.) Wässrige Phase

Ca. 30-40 % (g g^{-1}) des Kohlenstoffs gehen in die wässrige Phase über. Neben den hier dargestellten Komponenten entstehen Phenole wie Vanillin, aber auch Formaldehyd. Diese konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit bzw. ihren Polymerisierungseigenschaften nicht kalibriert werden. Die wässrige Phase besteht aus Aldehyden, thermisch stabilen und instabil Säuren. Ihre Konzentrationsverläufe hängen von den Reaktionsbedingungen ab und werden folglich getrennt diskutiert.

Aldehyde

Bei den Aldehyden werden HMF und Furfural als Hauptprodukt detektiert. Diese Komponenten werden in deutlich geringeren Konzentrationen gebildet als bei der Umsetzung der Kohlenhydrate. Ihr Ursprung sind die Kohlenhydratreste im Lignin:

- Mit zunehmender **Reaktionstemperatur** sinkt die Konzentration der Aldehyde. HMF und Furfural zeigen dabei ein Maximum im Konzentrationsverlauf.
- Während der HTC werden die Aldehyde mit zunehmender **Reaktionszeit** abgebaut. Furfural jedoch erreicht dabei auch bei höheren Temperaturen (200 °C) ein konstantes Niveau.
- Die **Zusätze** zeigen keinen signifikanten Einfluss auf den Konzentrationsverlauf der Aldehyde.

Stabile Carbonsäuren

Bei den Säuren entstehen Propion- und Essigsäure, welche unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht weiter zersetzt werden.

- Propion- und Essigsäure nehmen kontinuierlich mit der **Temperatur** zu. Während dies jedoch bei Essigsäure nahezu linear erfolgt, zeigt Propionsäure bei Temperaturen über 200 °C einen starken Anstieg.
- Die Konzentration der Säuren steigt in den ersten Stunden deutlich an und verbleibt dann mit zunehmender **Reaktionszeit** auf einem konstanten Niveau.

-
- **Zusätze** besitzen keinen Einfluss auf die Essigsäurebildung. Jedoch wird Propionsäure bei niedrigen pH-Werten vermehrt beobachtet.

Instabile Carbonsäuren

Bei den instabilen Säuren dominieren Ameisen- und Glykolsäure. Beide können in Folgereaktionen weiter umgesetzt werden. Aber auch Maleinsäure wird beobachtet.

- Glykol- und Ameisensäure zeigen beide ein Maximum im Konzentrationsverlauf. Bei Ameisensäure liegt dieses bei relativ tiefen **Temperaturen** von 150 °C. Bei Glykolsäure liegt es bei deutlich höheren Temperaturen von 220 °C.
- Die Zersetzung zeigt sich auch in den kinetischen Messungen. Ameisensäure reagiert bereits nach kurzen **Reaktionszeiten** ab. Bei Glykolsäure erfolgt dies erst bei höheren Zeiten.
- Auch Zusätze beeinflussen den Konzentrationsverlauf. Ameisensäure wird in Anwesenheit von Essigsäure deutlich schneller abgebaut, so dass unter Natriumcarbonat höhere Konzentrationen gemessen worden sind. Glykolsäure wird mit höheren pH-Werten in höheren Konzentrationen beobachtet. Die Zersetzung verläuft deutlich langsamer als bei niedrigen pH-Werten.

c.) Gasphase

Mit Kohlenstoffeffizienzen von ca. 10 % (g g^{-1}) wird zudem eine Gasphase gebildet. Sie besteht auch bei Lignin hauptsächlich aus Kohlenstoffdioxid. In Spuren können auch Methan und Kohlenstoffmonoxid detektiert werden. Mit zunehmender **Reaktionstemperatur** steigt die Menge an entstehendem Gas. Jedoch flacht der Anstieg zunehmend ab.

Mechanistische Überlegungen

Lignin als Edukt besteht bereits aus einer Vielzahl von Benzoleinheiten. Da die Steigerung des Kohlenstoffanteils bei der HTC hauptsächlich auf der Dehydratisierung und der Bildung von Alkenstrukturen beruhen, fällt diese vergleichsweise gering aus.

Zunächst werden durch die Hydrothermale Carbonisierung Sauerstoffbrücken hydrolysiert (siehe Abbildung 7-25). Aromatische Komponenten wie zum Beispiel Vanillin werden abgespalten und gehen soweit es ihre Löslichkeit zulässt in die wässrige Phase über.

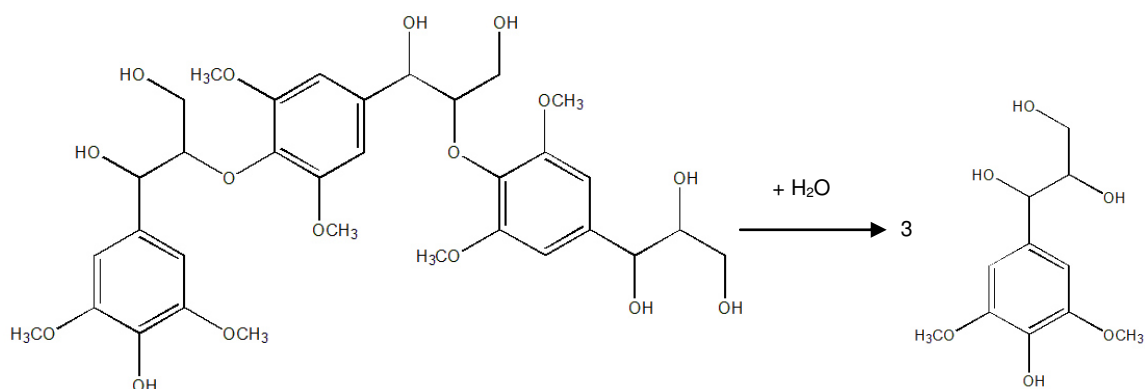


Abbildung 7-25: Hydrolyse der Etherbindungen in der Ligninstruktur.

Zudem finden auch Zersetzungsreaktionen statt. Dabei werden wasserlösliche Säuren wie Propion-, Glykol-, Ameisen- und Essigsäure gebildet, aber auch die Formation von Alkoholen wie Isopropanol wird beobachtet. Zudem werden HMF und Furfural in geringen Konzentrationen in der Lösung gefunden. Diese können aus dem Celluloseanteil des Lignins herrühren, so dass auch die niedrigen Konzentrationen zu erklären sind.

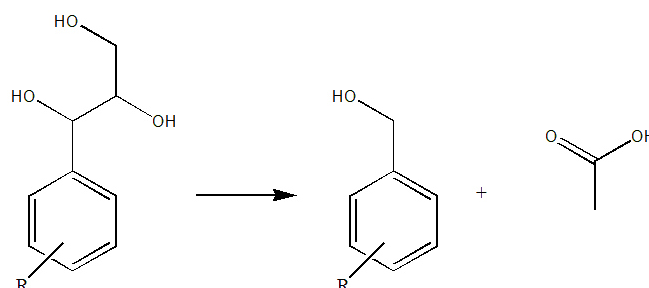


Abbildung 7-26: Mögliche ablaufende Zersetzungsreaktion und Fragmentierung der Seitengruppen.

Da bei Lignin zu jedem Reaktionszeitpunkt ein festes Produkt isoliert werden kann, ist davon auszugehen, dass die Hydrolyseprozesse nur partiell ablaufen. Auch im Feststoff können durch Dehydratisierung weitere Alkenbindungen gebildet werden. Durch die hohe Konzentration an OH-Gruppen können durch Keto-Enol-Tautomerisation oder Pinakol-Umlagerungen Carbonylgruppen gebildet werden. Zudem werden vermutlich saure Gruppen abgespalten.

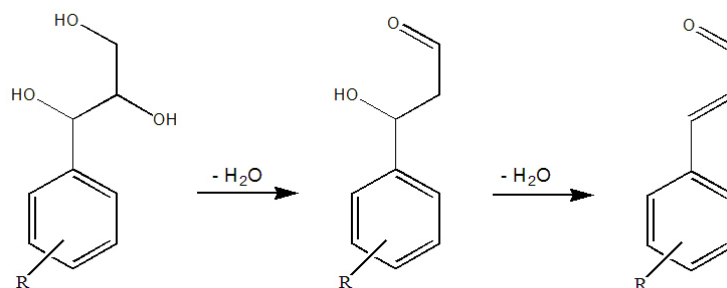


Abbildung 7-27: Im ersten Schritt findet eine Pinakol-Umlagerung statt, gefolgt von einem Dehydratisierungsschritt. Dies führt zu sehr reaktiven ungesättigten Aldehyden.

Die in Lösung vorliegenden Aromaten sind nur schwer wieder im Feststoff zu binden. Zum einen besitzen sie oft wie das Vanillin nur einen geringen Anteil an funktionellen Gruppen, zum anderen führt die schlechte Löslichkeit zu einer Abscheidung dieser Produkte. Trotzdem trägt ein Teil von ihnen zur Kohlenstoffeffizienz bei. Über die Reaktionszeit ist jedoch nur ein kleiner Anstieg der Kohlenstoffeffizienz zu beobachten. Bei Erhöhung des pH-Wertes finden zudem vermehrt Retroaldolkondensationen statt, die z.B. zu größeren Konzentrationen von Glykolsäure führen. Jedoch zeigt sich z.B. anhand der Ameisensäure eine langsamere Zersetzung zu Gasen.

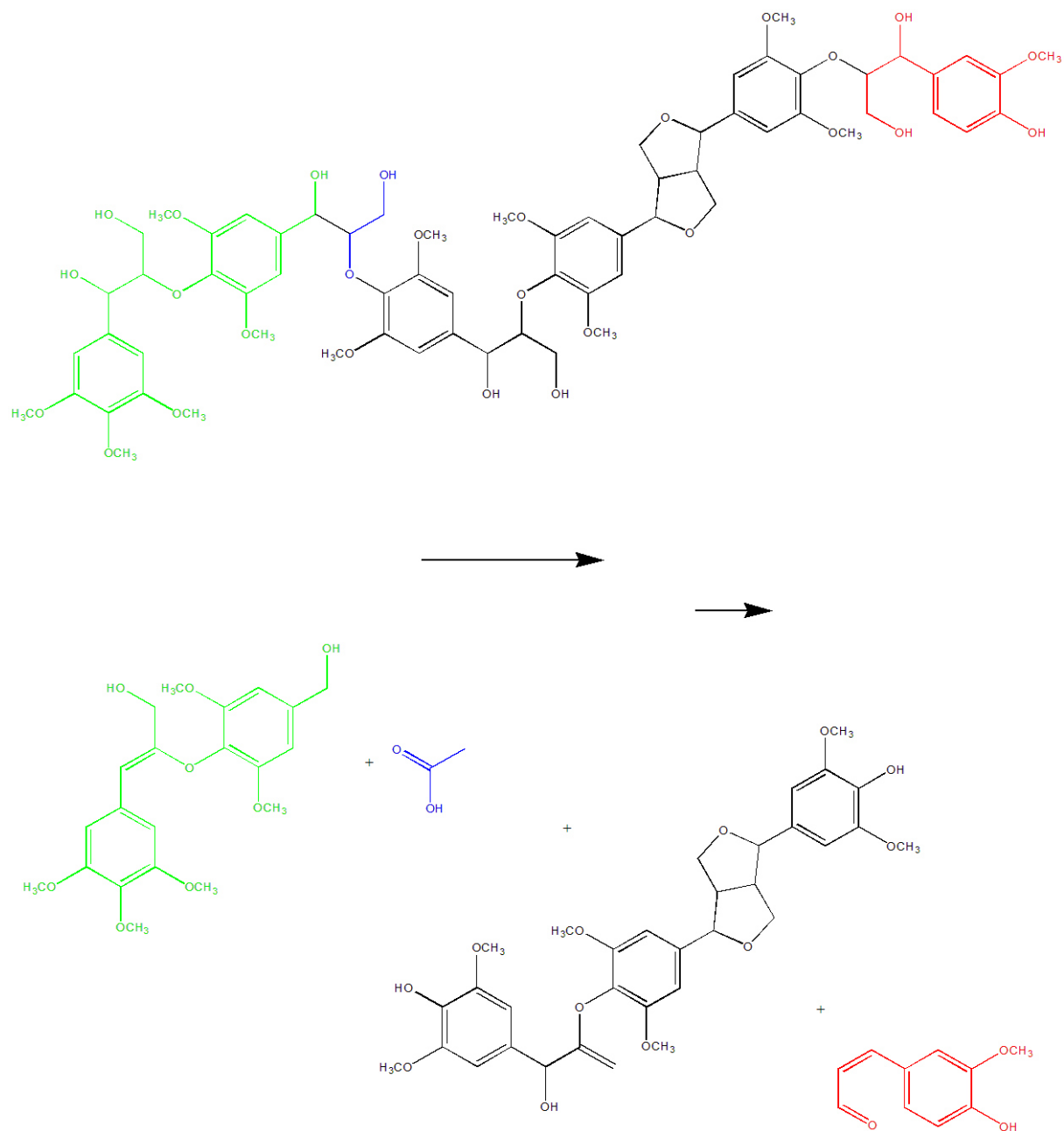


Abbildung 7-28: Übersicht über die während der HTC von Lignin ablaufenden Reaktionen.

8. Hydrothermale Carbonisierung von Gemischen aus Modellkomponenten

Während die letzten Kapitel den Reaktionsmechanismus der einzelnen Modellkomponenten untersucht haben, ist für eine Übertragung der Ergebnisse auf reale Biomasse die Analyse der Interaktionen zwischen den Modellkomponenten notwendig. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Experimenten mit Mischungen der Modellkomponenten vorgestellt.

8.1. Umsetzung von Gemischen aus Lignin und Glucose

Die massenmäßig höchsten Anteile in der Biomasse besitzen Kohlenhydrate und Lignin. Um ihr Zusammenwirken und ihr gemeinsames Reaktionsverhalten zu analysieren, werden Glucose/Lignin-Gemische hydrothermal umgesetzt.

8.1.1. Kinetische Untersuchungen

Um die Umsetzung und die dabei ablaufenden Prozesse besser zu verstehen sind kinetische Messungen erforderlich. Es wurde eine Reaktionstemperatur von 200 °C gewählt, da dieser Wert in dem Bereich der üblichen HTC-Anlagen liegt. Im Folgenden werden die Ergebnisse nach den einzelnen Phasen vorgestellt.

Feststoff

Mit zunehmender Reaktionszeit ist mit einem Ansteigen des Kohlenstoffanteils zu rechnen. Um einen Vergleich mit der Umsetzung von Glucose und Lignin zu haben, wurde der Kohlenstoff- und Stickstoffanteil theoretisch für die Gemische unter Ausschluss von Interaktionen berechnet.

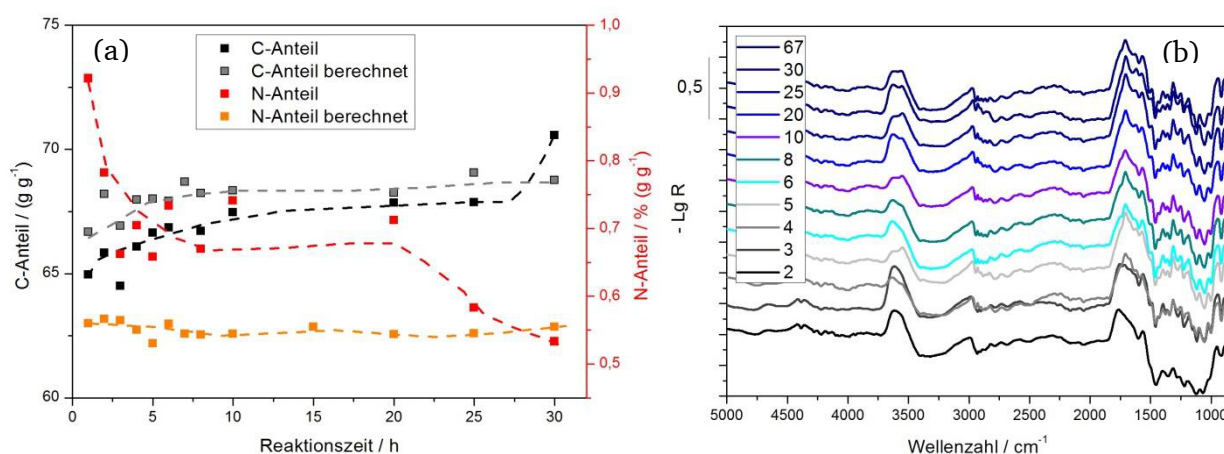


Abbildung 8-1: (a) C- und N-Anteil des Feststoffes nach der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen bei 200 °C. (b) Kinetischer Verlauf der DRIFT-Spektren des bei der HTC entstehenden Feststoffes mit dem unbehandelten Lignin/Glucose-Gemisch als Referenz.

Bereits nach 1 h ist der C-Anteil auf einen Wert von über 65 % (g g^{-1}) gestiegen (vgl. Glucose/Lignin-Gemisch 51,28 % (g g^{-1})). Jedoch liegt der gemessene Kohlenstoffgehalt über fast den gesamten Reaktionszeitraum unter dem berechneten. Der Stickstoffanteil hingegen ist deutlich höher. Dieser Wert fällt jedoch vor allem bei höheren Reaktionszeiten ab.

Abbildung 8-1 (b) stellt den kinetischen Verlauf der DRIFT-Spektren da. Als Referenz wurde der Ausgangsstoff, ein Gemisch aus Lignin und Glucose verwendet. Bereits nach wenigen Stunden sind deutliche Veränderungen in den Banden und folglich auch in der chemischen Struktur zu erkennen. Im hohen Wellenzahlbereich, zwischen 3800 und 3500 cm^{-1} , kann eine stetige Intensitätserhöhung beobachtet werden, während im Bereich unterhalb von 3500 cm^{-1} eine Abnahme zu sehen ist. Neben Dehydratisierungsreaktionen findet folglich, wie bei der Umsetzung von Glucose, auch die Bildung von Säuregruppen statt. Auch im unteren Wellenzahlbereich ist eine Erhöhung der Konzentration an Carbonyl- (bei 1605 cm^{-1}) und Carboxylgruppen (bei 1738 cm^{-1}) zu erkennen.

Bei Betrachtung des kinetischen Verlaufes im hohen Wellenzahlbereich fallen Besonderheiten auf. Mit zunehmender Reaktionszeit bildet sich bei 3650 cm^{-1} eine zweite Bande. Dies deutet auf die Bildung einer zweiten Carboxylgruppe hin. Aufgrund der höheren Lage, könnte es sich dabei um eine Gruppe in Nachbarschaft zu Alkenen beziehungsweise zu einem Aromaten handeln. Im unteren Wellenzahlbereich entsteht mit zunehmender Reaktionszeit auch eine weitere Bande bei 1640 cm^{-1} .

Wässrige Phase

In Abbildung 8-2 sind die Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren (a) und Aldehyde (b) dargestellt.

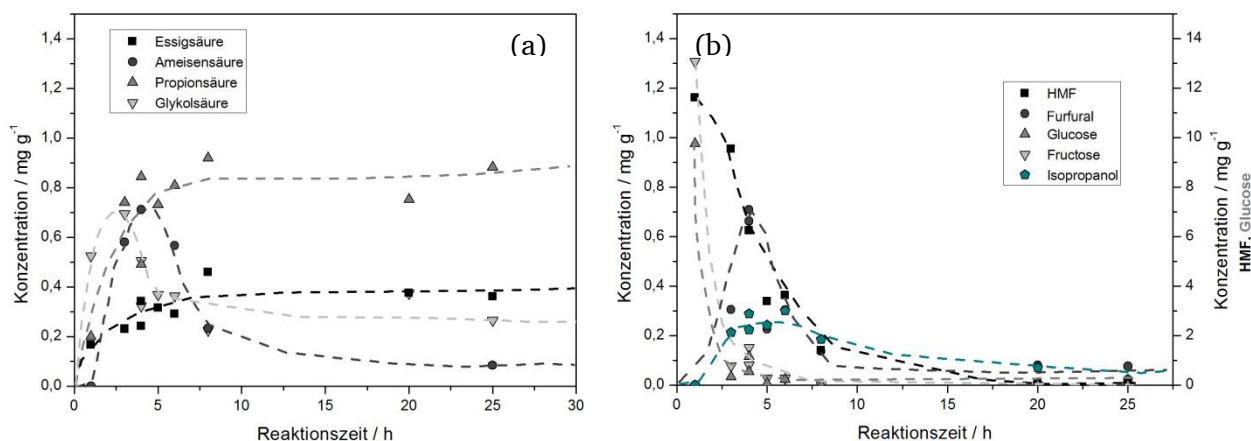


Abbildung 8-2: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen bei $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Übersicht über

Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Als Hauptkomponenten entstehen bei den Säuren Essig-, Ameisen-, Propion- und Glykolsäure. Essigsäure steigt zunächst stark an und erreicht dann einen stationären Wert. Auch Propionsäure nimmt eine konstante Konzentration an, die jedoch mehr als doppelt so hoch wie die von Essigsäure ist. Glykolsäure und Ameisensäure werden zunächst bei der Reaktion gebildet und durchlaufen ein Maximum bei 3 und 4 h.

Bei den Aldehyden fallen vor allem die hohen Konzentrationen an HMF und Glucose auf. Ihr Abbau und die Polymerisation scheinen deutlich langsamer als bei der Umsetzung der reinen Glucose. Darüber hinaus liegen Fructose, Furfural und Isopropanol in hohen Konzentrationen vor. Die Fructose-Konzentration zeigt einen starken Abfall. Furfural und Isopropanol erreichen ihre Konzentrationsmaxima bei 5 h.

Gasphase

Bei längeren Reaktionszeiten wird ein zunehmender Anteil des Gemisches zu Gas umgesetzt (siehe Abbildung 8-3). Dies erfolgt zunächst bis ca. 10 h nahezu linear, während anschließend ein stärkerer Anstieg der Gasmenge erfolgt.

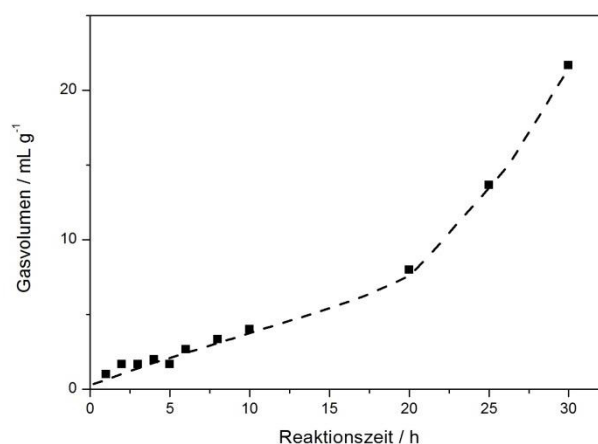


Abbildung 8-3: Entstandene Menge an Gas nach der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen bei 200 °C bei verschiedenen Reaktionszeiten.

8.1.2. Einfluss der Reaktionstemperatur

Wie in den vorherigen Kapiteln dargestellt, besitzt die Reaktionstemperatur einen großen Einfluss auf die HTC. Wie sich dieser Parameter auf den Verlauf und die Produkte bei der Umsetzung von Glucose/Lignin-Gemischen auswirkt, wird an den einzelnen Phasen dargestellt.

Feststoff

Abbildung 8-4 zeigt den Kohlenstoffanteil nach der hydrothermalen Umsetzung eines Lignin/Glucose-Gemisches bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Mit zunehmender Temperatur steigt der Kohlenstoffgehalt von ca. 64 % (g g^{-1}) auf knapp 70 % (g g^{-1}). Der Anstieg zeigt einen nahezu linearen Verlauf. Die berechneten Werte ähneln den gemessenen C-Anteilen. Jedoch liegen die theoretischen leicht über den realen Werten. Da die C-Anteile aus Glucose unter denen von Lignin liegen, scheint der Anteil des Feststoffes, der aus der Glucose gebildet wird, größer. Auch wird bereits ab 130 °C Feststoff isoliert, während dies bei Glucose erst ab 170 °C erfolgt.

Auch der Stickstoffanteil deutet auf eine Interaktion hin. Der N-Anteil ist bis 170 °C deutlich niedriger als erwartet. Erst bei höheren Temperaturen dreht sich dies. Der Stickstoffgehalt im Feststoff ist höher als berechnet. Diese Ergebnisse deuten deutlich auf Interaktionen unter Einbindung der Stickstoffgruppe hin. Bei tiefen Temperaturen findet scheinbar eine Reaktion mit Glucose statt, die den Stickstoffanteil verdünnt. Bei hohen Temperaturen wird mehr Stickstoff im Feststoff gebunden als bei der Umsetzung des reinen Lignins.

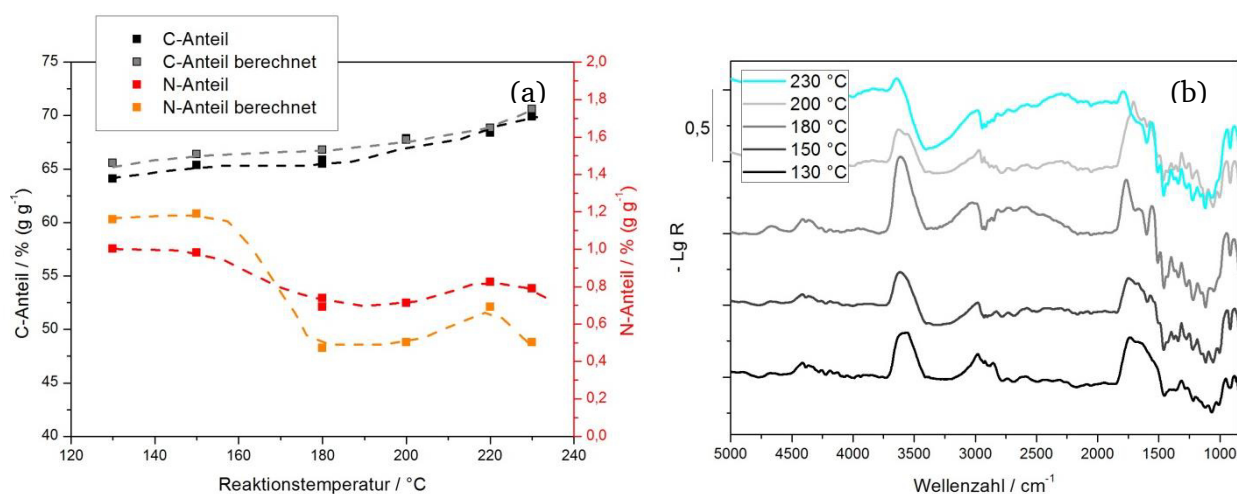


Abbildung 8-4: (a) C-Anteil des Feststoffes nach der HTC von einem Modellkomponentengemisch Glucose und Lignin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen nach 20 h. (b) DRIFT-Spektren der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entstehenden Feststoffe mit dem unbehandelten Lignin/Glucose-Gemisch als Referenz.

Neben der Elementaranalyse zeigt die DRIFT-Spektroskopie die chemischen Unterschiede. Bereits bei 130 °C sind deutliche Veränderungen zu sehen. Im hohen Wellenzahlbereich ist bei ca. 3600 cm^{-1} die Bildung einer OH-Bande zu beobachten. Diese wächst bis 200 °C. Anschließend findet wieder eine Rückbildung statt. Bei ca. 3400 cm^{-1} ist eine gleichmäßige,

kontinuierliche Abnahme der Bandenintensität (OH-Bande) zu beobachten. Zudem ist um 3000 cm^{-1} eine Veränderung zu erkennen. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen steigt zunächst die Bandenintensität an. Ab einer Temperatur von 180 °C kehrt sich dies um, und die Bandenintensität nimmt negative Werte an. Im unteren Wellenzahlbereich ist bereits bei 130 °C die Bildung eines breiten Bandenbereiches zu sehen. Diese werden mit zunehmender Reaktionstemperatur differenzierter. So bildet sich bei 1720 cm^{-1} eine Carbonylbande. Bei 1580 cm^{-1} zeigt sich die Bildung von aromatischen Strukturen.

Wässrige Phase

Abbildung 8-5 zeigt die bei der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen entstehenden wasserlöslichen Komponenten. Bei den Säuren handelt es sich um Essig-, Ameisen-, Propion- und Glykolsäure (siehe Abbildung 8-5 (a)). Mit der Temperatur steigt die Konzentration an Essigsäure kontinuierlich an. Propionsäure hat bereits bei 180 °C einen Wert erreicht, der sich bei weiterer Erhöhung kaum ändert. Die Glykolsäure verhält sich ähnlich.

Neben Säuren entstehen auch Aldehyde (siehe Abbildung 8-5 (b)). Bei 130 °C liegt hauptsächlich Glucose vor, deren Konzentration bei weiterer Temperaturerhöhung schnell abnimmt. Die Konzentration an HMF durchschreitet bei 150 °C ein Maximum und fällt dann wieder unter die Nachweisgrenze. Die höchsten Mengen der weiteren Komponenten wie Furfural und Isopropanol werden bei 180 °C gemessen. Fructose ist kaum messbar.

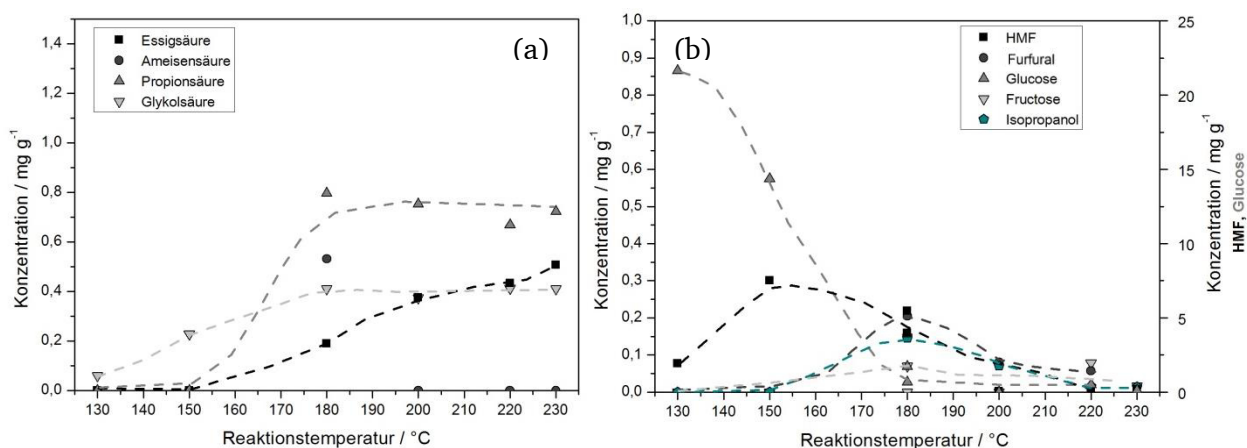


Abbildung 8-5: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten bei verschiedenen Reaktionszeit nach der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen. (a) Übersicht über die Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

In Abbildung 8-6 sind die Gasmengen nach der Umsetzung eines Glucose/Lignin-Gemisches bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen dargestellt. Während bei der Umsetzung der Einzelsubstanzen mit zunehmender Temperatur höhere Anteile an Gas entstehen, werden bei der Umsetzung der Gemische mit steigender Temperatur weniger Gase gebildet. Dies deutet auf eine Reaktion hin, bei der funktionelle Gruppen oder Komponenten, die sich bei der Umsetzung der Einzelkomponenten zersetzen mit der jeweils anderen Komponente reagieren. Die beiden Komponenten werden folglich nicht nur nebeneinander einzeln umgesetzt, sondern beeinflussen einander und bilden gemeinsame Produkte.

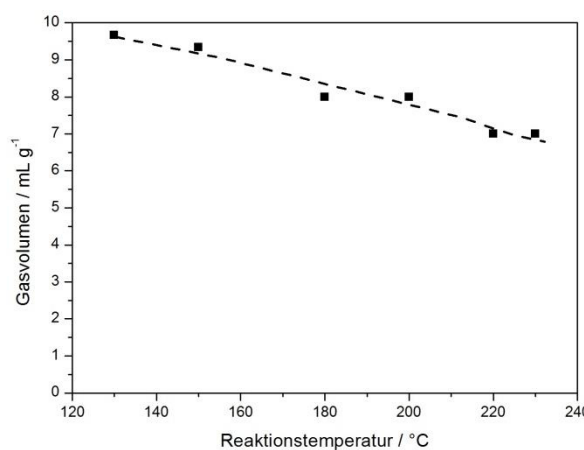


Abbildung 8-6: Entstandene Gasmenge nach der HTC eines Gemisches von Lignin und Glucose nach 20 h bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

8.1.3. Einfluss von Zusätzen

Biomasse enthält je nach Herkunft mehr oder weniger hohe Anteile an Salzen und Säuren. Diese üben, wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, einen deutlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf aus. Ob dadurch die Reaktionen zwischen den Komponenten beeinflusst werden, soll im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

Feststoff

Tabelle 8-1 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse. Eine Anhebung des pH-Wertes mit Natriumcarbonat erhöht sowohl den C-Gehalt als auch den Wasserstoffanteil.

Tabelle 8-1: Elementaranalyse der Produkte nach der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen (1:1) bei 200 °C und einer Reaktionszeit von 20 h.

Zusatz	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil* / % (g g ⁻¹)
Ohne	0,71	67,85	5,46	25,98
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	0,61	66,98	5,13	27,29
Natriumcarbonat (0,01 mol L ⁻¹)	0,69	68,11	5,61	25,59

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g⁻¹)

In Abbildung 8-7 sind die DRIFT-Spektren der bei der HTC entstehenden Feststoffe bei verschiedenen Reaktionszusätzen dargestellt. Beim Vergleich der Banden im höheren Wellenzahlbereich (3650 cm⁻¹) zeigt besonders die Bande der mit Essigsäure gebildeten Probe eine hohe Intensität. Die mit Natriumcarbonat behandelte Probe besitzt dagegen die geringste Intensität. Dieser Trend setzt sich auch im unteren Wellenzahlbereich fort. Der Reaktionsfortschritt scheint durch höhere pH-Werte deutlich verlangsamt.

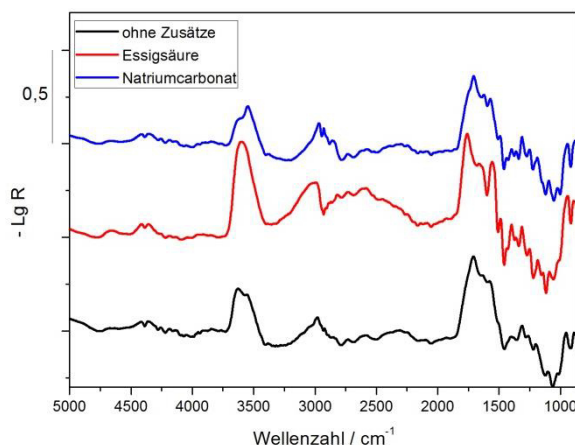


Abbildung 8-7: DRIFT-Spektren des bei der HTC entstehenden Feststoffes **ohne Zusätze**, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** mit dem Lignin/Glucose-Gemisch als Referenz.

Wässrige Phase

Die in der wässrigen Phase nach 20 h vorhanden Komponenten sind in Abbildung 8-8 dargestellt. Essigsäure wird in den höchsten Konzentrationen natürlich in der Essigsäure-Probe gefunden. Auch Propionsäure wird bei dieser Umsetzung in den höchsten Mengen gebildet. Ein deutlicher Trend zwischen den beiden anderen Proben ist nicht zu erkennen.

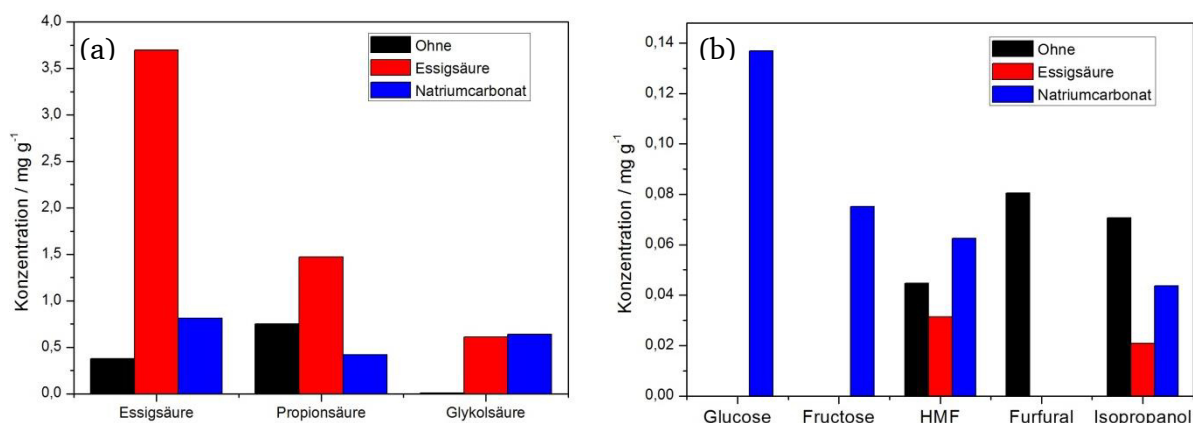


Abbildung 8-8: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten mit verschiedenen Zusätzen nach der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Bei den Aldehyden liegen vor allem Glucose, Fructose und HMF bei der Natriumcarbonat-Probe in den höchsten Konzentrationen vor. Furfural wird nach 20 h nur bei der Reaktionsdurchführung ohne Zusätze gemessen.

Gasphase

Die entstehenden Gasvolumina sind in Tabelle 8-2 aufgetragen. Bei der Umsetzung ohne Zusatz ist die höchste Gasmenge zu beobachten. Die Zugabe von Essigsäure führt zu einer deutlich geringeren Bildung, während die mit Natriumcarbonat behandelte Probe die kleinste Gasmenge freisetzt.

Tabelle 8-2: Bei der HTC von Glucose/Lignin-Gemischen entstehendes Gasvolumen bei 200 °C und 20 h Reaktionszeit.

Zusatz	Gasvolumen / mL g ⁻¹
Ohne	8
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	5
Natriumcarbonat (0,01 mol L ⁻¹)	4

8.2. Umsetzung von Gemischen aus Lignin und Cellulose

Große Teile der Biomasse bestehen aus Lignocellulose. Um ihr Reaktionsverhalten zu verstehen, werden zunächst Mischungen aus Lignin und Cellulose unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht.

8.2.1. Kinetische Untersuchungen

Durch die kinetische Analyse der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose/Lignin-Gemischen können Rückschlüsse auf den Ablauf der stattfindenden Reaktionen gezogen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der einzelnen Phasen dargestellt.

Feststoff

In Abbildung 8-9 ist der C- sowie N-Anteil des bei der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen entstehenden Feststoffes bei 200 °C aufgetragen. Der C-Anteil nimmt, wie erwartet, mit steigender Reaktionszeit zu. Jedoch liegen die Werte unterhalb der berechneten. Da der C-Anteil für Cellulose bei Vergleich unterhalb des von Lignin liegt, ist ein vermehrter Einbau von Cellulose zu vermuten. Darauf deutet auch der Stickstoffanteil hin, der bei niedrigen Reaktionszeiten unterhalb dem berechneten liegt. Erst ab 20 h schneiden sich die beiden Kurven. Der Hauptbestandteil des Feststoffes scheint folglich auf Cellulose zu basieren, jedoch wird auch Lignin eingebunden.

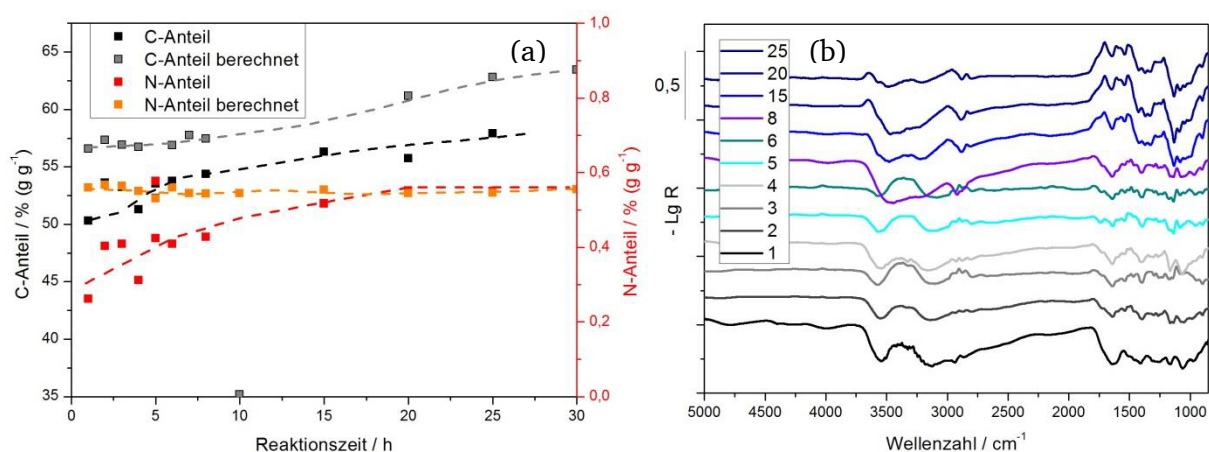


Abbildung 8-9: (a) C- und N-Anteil des bei der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen entstehenden Feststoffes bei 200 °C. (b) Kinetischer Verlauf der DRIFT-Spektren des entstehenden Feststoffes mit dem Lignin/Cellulose-Gemisch als Referenz.

Mit Hilfe von DRIFTS-Messungen kann die chemische Struktur des Feststoffes analysiert werden. Im hohen Wellenzahlbereich findet bei niedrigen Reaktionszeiten zunächst nur die Rückbildung einer Bande bei ca. 3580 cm⁻¹ statt. Bei 3200 cm⁻¹ nimmt die Bandenintensität erst bei höheren Reaktionszeiten ab. Beide Banden können verschiedenen OH-Gruppen zugeordnet werden. Diese nehmen aufgrund von Dehydratisierungsreaktionen ab. Die erst nach ca. 3 h beginnende Rückbildung der Bande bei 3200 cm⁻¹ ist vermutlich auf die notwendige Hydrolyse zurückzuführen, die eine vorherige Eliminierung verhindert. Auf

diesen Prozess deuten auch die Banden im unteren Wellenzahlbereich hin. Hier werden erst ab ca. 3 h deutliche Banden im Alken- und Carbonylbereich gebildet.

Wässrige Phase

Bei der Umsetzung von Cellulose/Lignin-Gemischen werden die aus den vorherigen Reaktionen bekannten Produkte gebildet (siehe Abbildung 8-10). Es werden hauptsächlich in etwa gleichen Mengen Essig- und Propionsäure beobachtet. Zunächst nimmt die Konzentration schnell, anschließend fast linear zu. Darüber hinaus werden Ameisen- und Glykolsäure gebildet, die nach ca. 6 h ein Konzentrationsmaximum erreichen.

In Abbildung 8-10 (b) sind die gebildeten Aldehyde dargestellt. Dabei fällt vor allem das ausgeprägte Konzentrationsmaximum bei 2-3 h von Furfural auf, welches in den meisten Reaktionen nur in geringen Konzentrationen entsteht. Darüber hinaus wird HMF gebildet, das anders als zuvor bis ca. 6 h kontinuierlich auf einen konstanten Wert ansteigt und kein deutliches Maximum erreicht. Des Weiteren entsteht in geringen Konzentrationen Isopropanol.

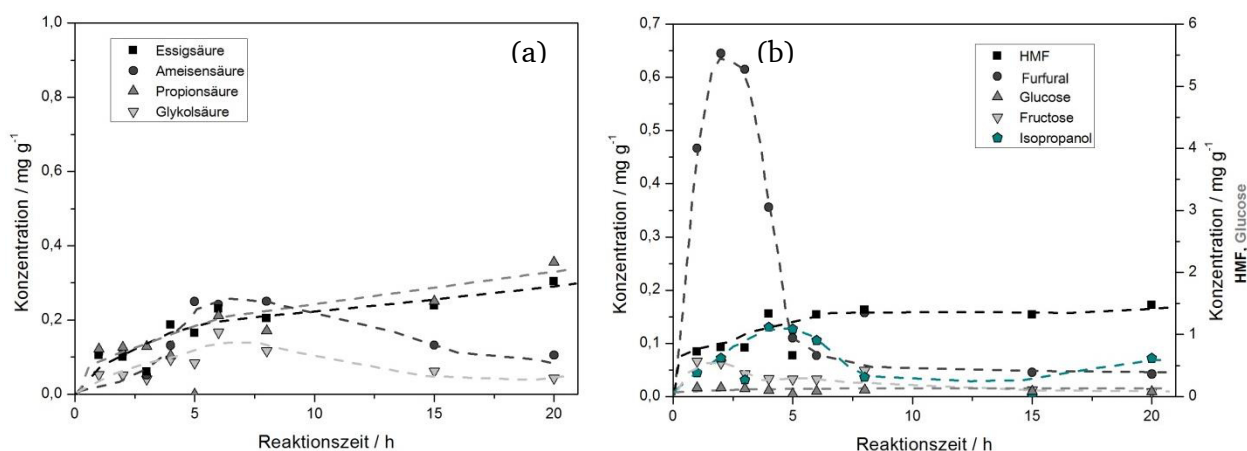


Abbildung 8-10: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellulosen/Lignin-Gemischen entstehen vergleichsweise geringe Mengen an Gasen (nach 25 h bei 200 °C ca. 9 mL g^{-1}). Der Anstieg der Gasmenge mit der Reaktionszeit erfolgt nahezu linear.

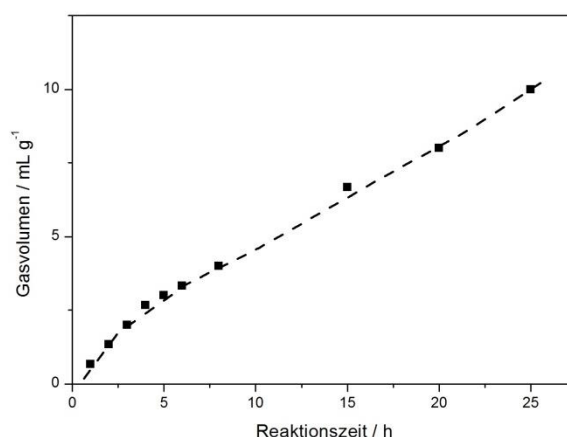


Abbildung 8-11: Bei der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen entstandenes Gasvolumen bei 200 °C nach verschiedenen Reaktionszeiten.

8.2.2. Einfluss der Reaktionstemperatur

In vorherigen Kapiteln wurde ein großer Einfluss der Temperatur auf das Reaktionsverhalten von Cellulose sowie Lignin festgestellt. So findet die Umsetzung von Cellulose erst ab einer Temperatur von 170 °C statt. Um eine Übertragung auf reale Biomasse zu ermöglichen, soll der Einfluss der Temperatur auf das Produktspektrum bei der HTC von Cellulose und Lignin untersucht werden. Die Ergebnisse werden anhand der einzelnen Phasen vorgestellt.

Feststoff

In Abbildung 8-12 (a) ist der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

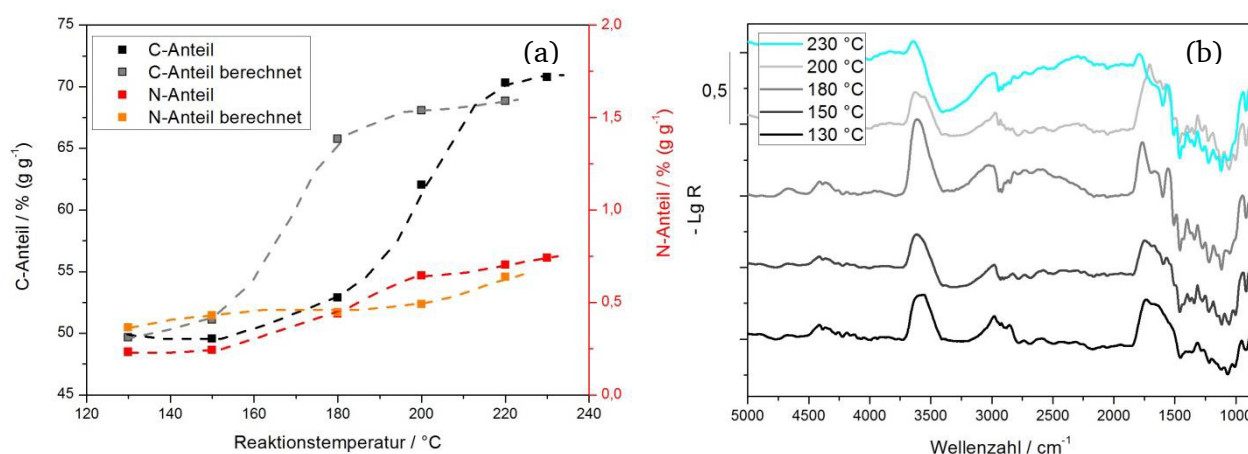


Abbildung 8-12: (a) Kohlenstoff- beziehungsweise Stickstoffanteil des Feststoffes in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur nach der HTC von Cellulose und Lignin. (b) DRIFT-Spektren des bei der HTC entstehenden Feststoffes in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit dem Lignin/Cellulose-Gemisch als Referenz.

Der gemessene Kohlenstoffgehalt liegt deutlich unterhalb des berechneten Wertes. Erst ab 180 °C der Hydrolysetemperatur von Cellulose steigt dann der C-Anteil stark an. Bei hohen Temperaturen ab 220 °C liegt der C-Anteil dann über dem berechneten Wert. Analog verhält sich der N-Anteil. Jedoch überschreitet dieser bereits bei 180 °C den auf Basis der Reinsubstanzen erwarteten Gehalt.

Neben der Elementaranalyse werden die chemischen Veränderungen mittels DRIFTS untersucht (siehe Abbildung 8-12 (b)). Im vorderen Wellenzahlbereich ist eine kontinuierliche Abnahme der Bandenintensität bei ca. 3400 cm^{-1} mit steigender Reaktionstemperatur zu sehen. Folglich finden vermehrt Dehydratisierungsreaktionen statt. Im unteren Wellenzahlbereich wird zunächst eine Abnahme der Bandenintensität beobachtet. Anschließend findet eine Bildung von Alken- und Carbonylstrukturen in höheren Konzentrationen statt, was durch die Erhöhung der Bandenintensität angezeigt wird.

Wässrige Phase

In Abbildung 8-10 sind die während der HTC von Lignin/Cellulose-Gemischen entstehenden Produkte dargestellt. Im gesamten Temperaturbereich entsteht Propionsäure. Essigsäure fällt bei allen Temperaturen in geringen Mengen an und bleibt bei Temperaturen über 200 °C konstant. Ameisensäure wird in den geringsten Konzentrationen gebildet und zeigt ein Maximum bei ca. 210 °C.

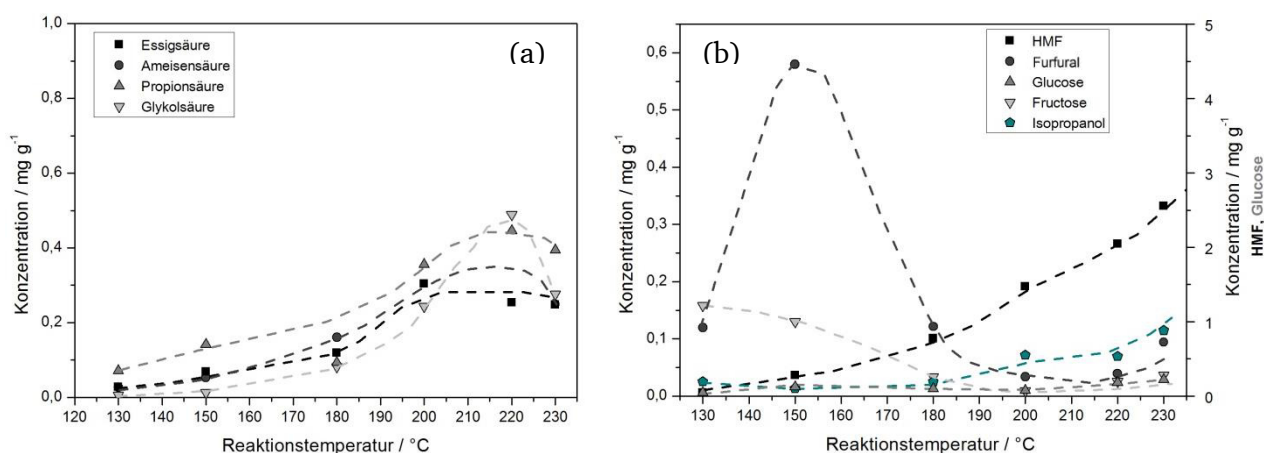


Abbildung 8-13: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten als Funktion der Reaktionstemperatur nach 20 h nach der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Bei den Aldehyden ist HMF das Hauptprodukt. Seine Konzentration steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur. Auch die Isopropanol-Bildung zeigt eine ähnliche Abhängigkeit, jedoch

in kleineren Mengen. Fructose liegt zunächst bei Temperaturen von 130 °C in hohen Konzentrationen vor, fällt jedoch bei einer Temperatur von 180 °C unter die Nachweisgrenze. Furfural zeigt ein Maximum in der Konzentration bei ca. 150 °C.

Gasphase

Abbildung 8-14 zeigt die Gasbildung in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Menge an Gas zu. Diese Erhöhung erfolgt in einem S-förmigen Verlauf (analoge der Gasbildung bei der HTC von Cellulose).

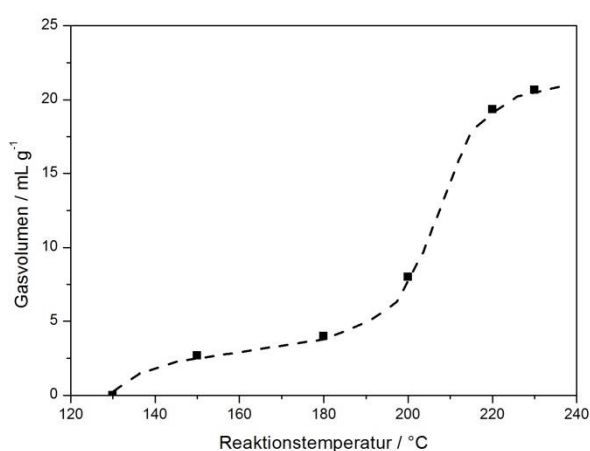


Abbildung 8-14: Bei der HTC von Lignin und Cellulose entstandenes Gasvolumen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

8.2.3. Einfluss von Zusätzen

Der Einfluss von Zusätzen ist bei der Umsetzung von Cellulose deutlich sichtbar. Wie sich die Zugabe von Salzen und Säuren auf die HTC von Cellulose/Lignin-Mischungen auswirkt, wird in diesem Abschnitt beschrieben.

Feststoff

Tabelle 8-3 zeigt die Elementaranalyse des Feststoffes, der bei der HTC von Cellulose/Lignin-Mischungen bei 200 °C nach 20 h gebildet wird. Die Probe ohne Zusätze zeigt dabei den deutlich höchsten Kohlenstoff- und Stickstoffanteil. Der Natriumcarbonat-Zusatz bewirkt den zweithöchsten Anstieg, während durch den Zusatz von Essigsäure nur ein Wert von 54 % (g g⁻¹) erreicht wird.

Tabelle 8-3: Elementaranalyse des bei der HTC entstehendes Feststoffes bei 200 °C nach 20 h mit verschiedenen Zusätzen.

Zusatz	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil* / % (g g ⁻¹)
Ohne	0,68	62,63	6,00	30,69
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	0,45	54,44	6,27	38,84
Natriumcarbonat (0,01 mol L ⁻¹)	0,55	57,73	6,29	35,44

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g⁻¹)

Abbildung 8-15 zeigt die chemischen Veränderungen des Feststoffes mittels DRIFT-Spektroskopie in Abhängigkeit von den Zusätzen. Im hohen Wellenzahlbereich sind kaum Unterschiede zwischen den Spektren zu erkennen. Nur im Bereich um 1650 cm⁻¹ weicht die Essigsäure-Probe ab. Die zusatzfreie und die Natriumcarbonat behandelte Probe zeigen einen Anstieg der Intensität, während mit Essigsäure ein Intensitätsrückgang stattfindet.

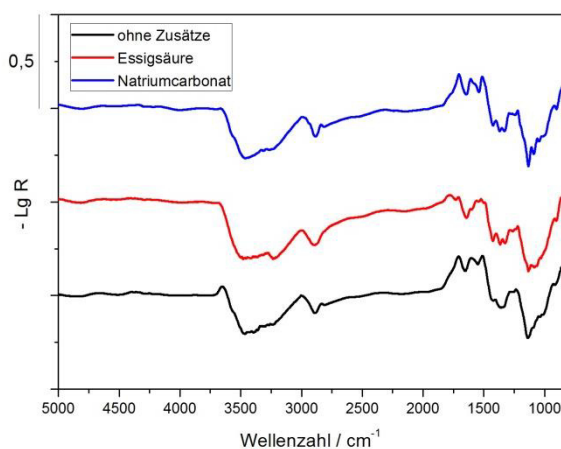


Abbildung 8-15: DRIFT-Spektren des nach der HTC von Lignin/Cellulose-Gemischen entstehenden Feststoffes nach 20 h unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** und **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** mit dem Lignin/Cellulose-Gemisch als Referenz.

Wässrige Phase

In Abbildung 8-16 sind die in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten nach der Umsetzung von Cellulose/Lignin-Gemischen dargestellt. Bei den Säuren dominiert Essig- und Propionsäure. Letztere entsteht in den höchsten Konzentrationen ohne Zusätze. Unter Essigsäure-Zugabe entstehen die größten Mengen an Ameisen- und Glykolsäure.

Bei den Aldehyden entsteht HMF als Hauptkomponente und liegt ohne Zusätze in den höchsten Konzentrationen vor. Des Weiteren wird Glucose, Fructose und Isopropanol in

geringen Konzentrationen beobachtet. Diese Komponenten sind in der Natriumcarbonat Probe kaum vorhanden.

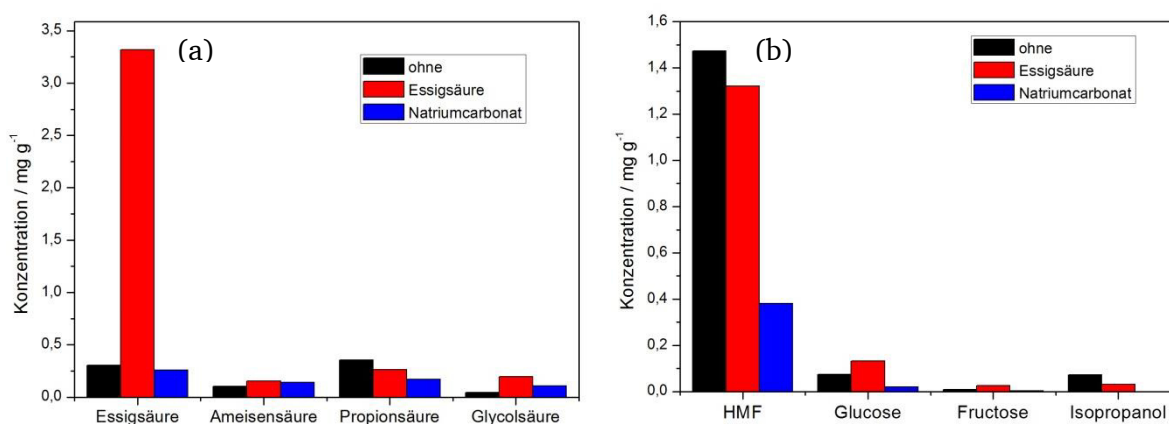


Abbildung 8-16: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten mit verschiedenen Zusätzen nach der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

Das bei der HTC bei 200 °C und 20 h entstehende Gasvolumen ist in Tabelle 8-4 dargestellt. Dabei entsteht bei der Umsetzung ohne Zusätze die größte Menge an Gas. Die Zugabe von Essigsäure reduziert das Gasvolumen deutlich und mit Natriumcarbonat wird nur noch ein Drittel erzeugt.

Tabelle 8-4: Bei der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen bei 200 °C und 20h entstehende Menge an Gas in mL g⁻¹.

Zusatz	Gasvolumen / mL g ⁻¹
Ohne	8
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	5
Natriumcarbonat (0,1 mol L ⁻¹)	3

8.2.4. Variation der Massenanteile

In den vorherigen Messungen wurden die Gemische aus Lignin und Cellulose im Verhältnis eins zu eins eingesetzt. Da diese in realer Biomasse jedoch in wechselnden Verhältnissen vorkommen, wird hier eine Variation verschiedener Massenanteile untersucht. Die Ergebnisse werden anhand der verschiedenen Phasen vorgestellt.

Feststoff

Bei allen Cellulose/Lignin-Massenverhältnissen wird Feststoff gewonnen. In Abbildung 8-17 ist der Kohlenstoff- sowie der Stickstoffanteil dargestellt. Dabei ist ein Minimum im C- und N-Anteil bei einem Celluloseanteil von 0,5 zu sehen. Bei Erhöhung oder Absenkung dieses Verhältnisses ist jeweils ein Anstieg zu erkennen. Die Entwicklung des C- und N-Gehalts erfolgt analog. Während der Übergang zu reinen Lignin kontinuierlich erfolgt, ist bei der HTC von Cellulose kein Stickstoff zu finden. Dieser sinkt folglich bei einem Celluloseanteil von eins auf null.

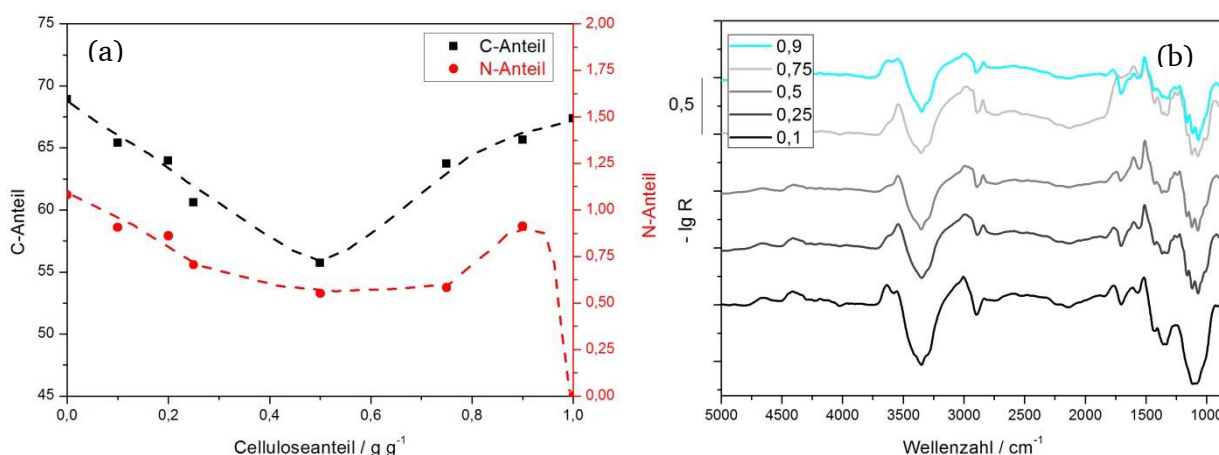


Abbildung 8-17: (a) Übersicht über den Kohlenstoff- und Stickstoffanteil in Abhängigkeit des Massenverhältnisses der Einsatzstoffe Cellulose und Lignin nach 20 h bei 200 °C. (b) DRIFT-Spektren des bei der HTC entstehenden Feststoffes bei verschiedenen Massenanteilen von Cellulose mit dem unbehandelten Lignin/Cellulose-Gemisch (0,5) als Referenz.

Mittels DRIFTS-Messungen können Aussagen über die chemischen Veränderungen in Abhängigkeit des Massenanteils getroffen werden. Im hohen Wellenzahlbereich um 3500 cm⁻¹ ähneln sich die Bandenstrukturen stark. Nur in der Bandenintensität unterscheiden sich die Spektren. Bei hohen Celluloseanteilen ist die OH-Bande bei ca. 3350 cm⁻¹ deutlich weniger ausgeprägt. Im unteren Wellenzahlbereich sind kaum Unterschiede zu erkennen.

Wässrige Phase

Die bei der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten sind in Abbildung 8-18 dargestellt. Bei den Säuren scheint Essigsäure sowohl auf Basis von Lignin als auch aus Cellulose zu entstehen. Sie zeigt ein Minimum bei einem Massenverhältnis von ca. 0,6. Jedoch wird sie in wesentlich höhere Konzentrationen als bei der HTC des reinen Lignins gebildet. Propion- und Glykolsäure werden vermehrt aus Cellulose

gebildet. Die Konzentration steigt mit dem Celluloseanteil an. Ameisensäure hingegen entsteht bei hohen Ligninanteilen.

Bei den Aldehyden zeigt sich ein eindeutiger Verlauf. Bei hohen Celluloseanteilen steigen alle Aldehyde in ihrer Konzentration an.

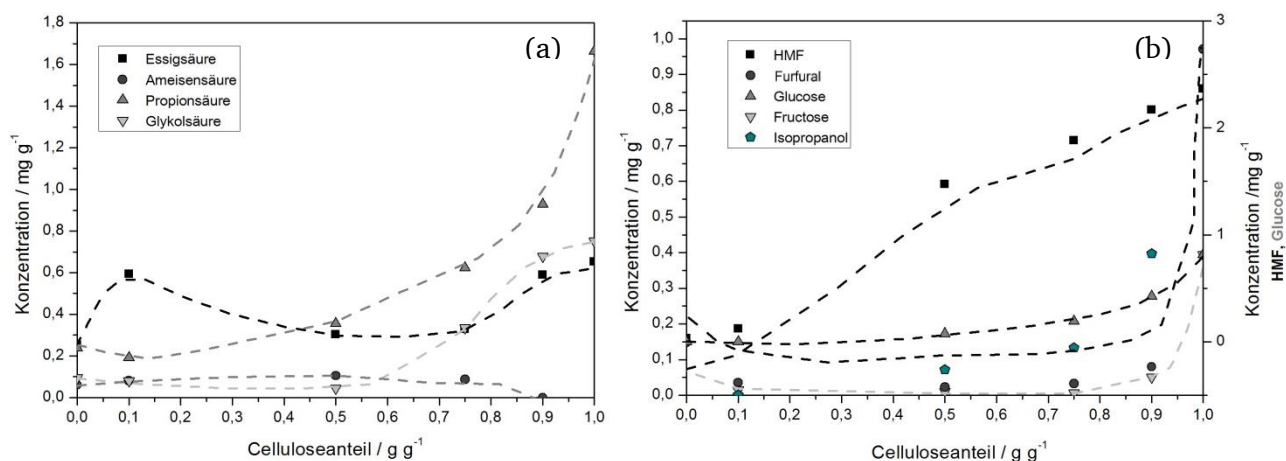


Abbildung 8-18: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten mit Cellulose-Anteilen nach der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

Neben einer wässrigen Phase und einem Feststoff besteht das Produktgemisch noch aus einer Gasphase. In Abbildung 8-19 ist das entstandene Gasvolumen in Abhängigkeit des Massenverhältnisses dargestellt. Je höher der Celluloseanteil im Eduktgemisch desto höher das entstandene Gasvolumen. Dies lässt sich erklären, wenn man die Gasmengen der Einzelkomponenten berücksichtigt. Bei der HTC der reinen Cellulose entsteht ein Gasvolumen von ca. 10 mL g⁻¹, während bei Lignin nur eine Gasmenge von 8 mL g⁻¹ freigesetzt wird. Während auf der Seite der Cellulose dieser Wert bei hohen Celluloseanteilen überschritten wird, liegt die Gasmenge auf der Lignin-Seite unterhalb dieses Wertes. Durch den Zusatz von Cellulose scheinen folglich verschiedene Produkte, die zur Gasbildung neigen, im Feststoff gebunden zu werden.

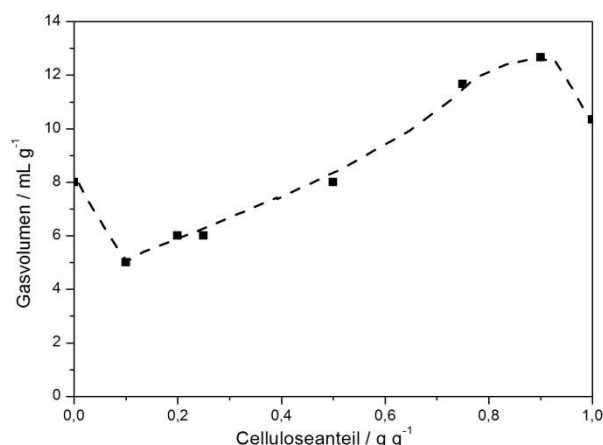


Abbildung 8-19: Entstandene Menge an Gas in Abhängigkeit des Massenverhältnisses nach der HTC von Lignin/Cellulose-Gemischen bei 200 °C und einer Reaktionszeit nach 20 h.

8.3. Zusammenfassung und Diskussionen der erhaltenen Ergebnisse zur HTC von Lignin/Kohlenhydrat-Gemischen

In diesem Kapitel sollen die erhaltenen Ergebnisse zur HTC von Lignin/Kohlenhydrat-Gemischen zusammengefasst und diskutiert werden. Auf deren Basis sowie aus den Erkenntnissen aus der Umsetzung der Reinkomponenten sollen Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Interaktionen zwischen den Komponenten gezogen werden.

a.) Feststoff

Bei der HTC von Lignin/Kohlenhydrat-Gemischen wird unter allen untersuchten Reaktionsbedingungen Feststoff gebildet. Jedoch unterscheiden sich elementare Zusammensetzung und chemische Struktur des Produktes von den erwarteten Ergebnissen bei Annahme keinerlei Interaktionen zwischen Lignin und dem Kohlenhydrat.

Elementarzusammensetzung

Durch den Zusatz von Lignin wird neben Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff auch noch Stickstoff im Feststoff gefunden.

- In **kinetischen Untersuchungen** zeigt sich, dass der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes sowohl bei der Umsetzung von Glucose/Lignin- als auch Cellulose/Lignin-Gemischen unterhalb des erwarteten Wertes liegt. Beim Stickstoffanteil ist ein unterschiedliches Verhalten für Glucose und Cellulose zu beobachten. Bei Glucose wird der Wert unterschätzt bei Cellulose liegt der berechnete Wert höher als der gemessene. Beide

Werte, N- und C-Anteil, nähern sich mit zunehmender Reaktionszeit den berechneten Wert an.

Bei Glucose besteht der Feststoff zunächst vermehrt aus Lignin. Die Bildung des Feststoffes aus Glucose findet erst bei höheren Reaktionszeiten statt. Dies erklärt auch den abfallenden Stickstoffgehalt des Feststoffes. Cellulose hingegen wird bei kleinen Reaktionszeiten stärker im Feststoff gebunden als erwartet. Dies zeigt sich auch im N-Anteil, der unterhalb des erwarteten Wertes liegt. Grund dafür ist die notwendige Hydrolyse von Cellulose.

- Mit der **Reaktionstemperatur** nimmt der Kohlenstoffgehalt sowohl beim Glucose/Lignin- als auch Cellulose/Lignin-Gemisch zu. Die gemessenen Werte liegen jedoch bei beiden Gemischen unter den erwarteten. Jedoch weichen die Ergebnisse bei Glucose kaum, bei Cellulose deutlich ab. Der Stickstoffgehalt hingegen verhält sich bei den beiden Gemischen komplementär. Bei Glucose nimmt dieser kontinuierlich ab, bei Cellulose hingegen zu.

Anhand der Abweichungen zeigen sich Interaktionen der Komponenten untereinander. Neben der HTC der einzelnen Stoffe finden also auch Reaktionen untereinander statt. Diese sind bei Cellulose deutlich ausgeprägter als bei Glucose.

Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Wert zeigen sich vor allem bei den tieferen Reaktionstemperaturen. Bei höheren Temperaturen hingegen verläuft die Reaktion so schnell, dass die Interaktionen deutlich weniger stattfinden.

- Wie auch bei Cellulose und Lignin beeinflussen **Zusätze** die elementare Zusammensetzung, wenn auch nur geringfügig. Natriumcarbonat führt zu einem Anstieg des C-Gehalts. Durch die Verlangsamung der Hydrolyse führt dies zu einer besseren Einbindung von Lignin in den Feststoff.
- Bei **Variation des Massenanteils** zeigt sich ein Minimum im C-Anteil bei einem Cellulose/Lignin- Verhältnis von 1:1. Der Wert des Stickstoffanteils besitzt ebenso ein Minimum im Verlauf. Jedoch ist bei reiner Umsetzung von Cellulose kein Stickstoff im Feststoff zu finden.

Chemische Struktur

Bei der chemischen Struktur des Feststoffes sind sowohl Strukturelemente der HTC-Produkte des Lignins als auch der Kohlenhydrate zu finden. Da die Struktureinheiten des HTC-Produktes von Lignin und Kohlenhydraten meist über Sauerstoffbindungen sowohl

untereinander als auch wechselseitig verknüpft sind, sind keine eindeutigen Beweise in Form neuer chemischer Gruppen für Interaktionen zwischen den Komponenten in den DRIFT-Spektren zu erkennen.

- Mit steigender **Reaktionszeit** werden im Feststoff zunehmend Glucose- bzw. Celluloseanteile gefunden. So nimmt die Konzentration an Carbonylschwingungen zu. OH-Banden hingegen nehmen im Vergleich zum Eduktgemisch deutlich an Intensität ab.
- Bei Glucose/Lignin-Gemischen dominieren bei geringen **Reaktionstemperaturen** die Eigenschaften des hydrothermal carbonsierten Lignins. So nimmt die Konzentration an OH-Gruppen in Konjugation mit Aromaten mit der Temperatur ab. Ebenso wird der Intensitätsrückgang der aliphatischen OH-Gruppen mit der Reaktionstemperatur beobachtet. Bei den Cellulose/Lignin-Gemischen zeigt sich eine Überlagerung von zwei Prozessen. Lignin wird vergleichsweise schnell in einen kohleartigen Feststoff umgesetzt. Bei Cellulose hingegen erfolgt zunächst die Hydrolyse und dann in Dehydratisierungsreaktionen die Bildung von Feststoff. Jedoch binden sich die Komponenten an den „Lignin“-Feststoff. Folglich entsteht ein Feststoff aus Bausteinen der HTC von Cellulose und Lignin.
- Der Einfluss von **Zusätzen** auf die chemische Struktur ist sowohl bei der Umsetzung von Cellulose/Lignin- als auch Glucose/Lignin-Gemischen nach 20 h nicht signifikant.
- Bei **Variation der Massenanteile** nimmt die Konzentration an Strukturelementen aus der HTC von Cellulose wie zu erwarten mit dem Celluloseanteil zu.

b.) Wässrige Phase

Die wässrige Phase besteht aus den bereits unter Lignin und den Kohlenhydraten beobachteten Komponenten.

- Mit der **Reaktionszeit** zeigen sich die typischen Konzentrationsverläufe der verschiedenen Komponenten. Propion- und Essigsäure nehmen deutlich an Konzentration zu und verbleiben auf einem konstanten Niveau. Ameisen- und Glykolsäure besitzen ein Maximum.

Die Konzentrationen der Aldehyde durchlaufen alle mit der Reaktionszeit ein Maximum. Die Mengen sind vergleichbar mit der Umsetzung der Kohlenhydrate.

-
- Mit zunehmender **Reaktionstemperatur** steigt die Konzentration an Säuren. Dies findet bei den Glucose/Lignin-Gemisch deutlich stärker statt als bei dem Cellulose/Lignin-Gemisch. Die Aldehyde durchlaufen alle ein Maximum. Bei dem Glucose/Lignin-Gemisch erfolgt dies schon bei kurzen Reaktionszeiten, während bei dem Cellulose/Lignin-Gemisch zum Beispiel die Konzentration an HMF weiter ansteigt.
 - Die **Zusätze** zeigen einen unterschiedlichen Einfluss. Essigsäure erhöht die Konzentration an Säuren. Natriumcarbonat führt zu größeren Aldehydkonzentrationen. Dies zeigt sich besonders deutlich bei dem Glucose/Lignin-Gemisch.
 - Alle Säuren und Aldehyde zeigen außer Essigsäure eine kontinuierliche Konzentrationszunahme bei Erhöhung des **Massenanteils** an Cellulose. Essigsäure hingegen besitzt ein Minimum bei Umsetzung eines 1:1-Gemisches. Durch die Interaktionen zwischen den Komponenten scheint die Bildung von Essigsäure erschwert.

c.) Gasphase

Die Gasphase besteht wie auch bei den Einzelkomponenten hauptsächlich aus Kohlenstoffdioxid. Zudem sind Spuren an Kohlenstoffmonoxid und Methan zu detektieren.

- Mit der **Reaktionszeit** steigt die Menge an entstandenem Gas. Dies erfolgt bei Cellulose/Lignin-Gemischen nahezu linear, während mit Glucose ein zunehmender Anstieg mit der Reaktionszeit zu beobachten ist.
- Mit Variation der **Reaktionstemperatur** wird ein ungewöhnliches Verhalten des Gasgehalts beobachtet. Bei Umsetzung des Glucose/Lignin-Gemisches sinkt die Menge an Gas mit zunehmender Temperatur. Da dies weder bei Lignin noch bei Glucose zu beobachten ist, deutet dies auf die stattfindenden Interaktionen hin. Beim Cellulose/Lignin-Gemisch zeigt sich ein Anstieg der Gasmenge mit der Reaktionstemperatur.

Bei den Gemischen von Lignin und Kohlenhydraten kann nicht von einer linearen Superposition der Komponenten ausgegangen werden. Die beiden Komponenten beeinflussen sich bei der HTC von Lignin/Kohlenhydrat-Gemischen in ihren Reaktionsverlauf.

Beeinflussung durch den pH-Wert

Lignin wird bereits bei tiefen Temperaturen und Reaktionszeiten umgesetzt und bildet unter anderem Säuren. Diese katalysieren zum einen die Hydrolyse von Cellulose in kleinere Fragmente zum anderen jedoch auch die Bildung von HMF und Furfural. Der Reaktionsverlauf der Kohlenhydrate wird dadurch beschleunigt. Während Glucose bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen zur Feststoffbildung beiträgt, findet die Hydrolyse von Cellulose wie auch beim Reinstoff erst ab Temperaturen von 170 °C statt.

Reaktionen zwischen den Komponenten

Neben der Beeinflussung durch den pH-Wert finden auch Reaktionen zwischen den Komponenten statt. Anhand der Unterschiede zwischen den berechneten und der gemessenen Werte der elementaren Zusammensetzung, der Unterschiede in der Flüssigphase aber vor allem der Unterschiede in der Gasmenge sind diese Interaktionen deutlich sichtbar.

Die Reaktion zwischen Lignin und den Kohlenhydraten erfolgt vermutlich hauptsächlich über Etherbindungen. Diese Verknüpfen die aromatischen Fragmente des Lignins mit den aus der Glucose bzw. Cellulose gebildeten Komponenten. Je länger der Prozess dauert, desto mehr besteht die Möglichkeit, dass Lignin-Fragmente in die wässrige Phase übergehen. Von großer Bedeutung ist jedoch die Entstehung von Aldehyden und anderen Komponenten aus Glucose bzw. Cellulose. Ihre Anlagerung am Feststoff führt dazu, dass der zunächst von Ligninstrukturen dominierte Feststoff immer mehr durch die Kohlenhydratstrukturen geprägt wird. Während die Bildung von Säuren auch auf Basis von Lignin erfolgt, werden die Aldehyde hauptsächlich von den Kohlenhydraten gebildet. Durch die Reaktion der durch die Kohlenhydrate gebildeten Aldehyde können jedoch mehr Fragmente des Lignins im Feststoff gespeichert werden. Dadurch werden wesentlich weniger wasserlösliche Komponenten wie Essigsäure aus Lignin gebildet. Auch die Gasmenge nimmt dadurch deutlich ab.

Neben den Interaktionen im Feststoff bzw. zur Bildung des Feststoffes können keine Hinweise auf einer Reaktion zwischen den Komponenten in der wässrigen Phase gefunden werden.

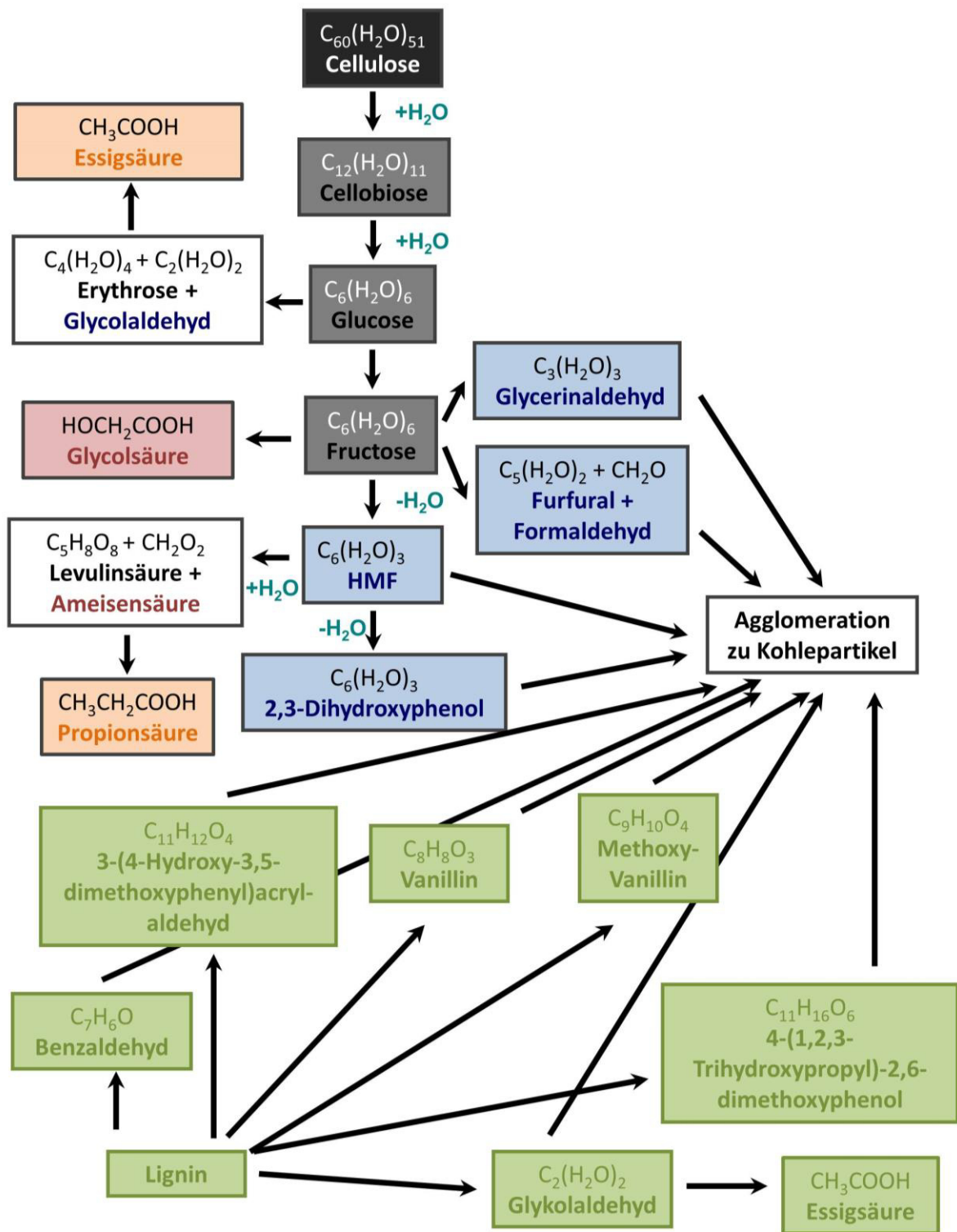


Abbildung 8-20: Darstellung der Interaktionen zwischen Lignin und dem Kohlenhydrat während der HTC.

8.4. Umsetzung von Casein und Glucose

Neben Kohlenhydraten und Lignin bilden Proteine einen großen Bestandteil der Biomasse. Da Proteine alleine bei der HTC in der Regel keinen Feststoff formen, wird oft von einer nicht Carbonisierbarkeit von Eiweißen gesprochen. Dabei stellt sich die Frage, ob es möglich ist, Proteinfragmente durch Zusatz von Kohlenhydraten im Feststoff zu binden. Die Wechselwirkungen zwischen Glucose und Casein wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Christian Pfeifer (MSc) ausführlich untersucht [Pfe-11]. Hier soll nur eine kleine Übersicht über die Ergebnisse der gemachten Untersuchungen dargestellt werden.

8.4.1. Kinetische Untersuchungen

Casein als Reinkomponente bildet bei der HTC keinen Feststoff. Um trotzdem eine Umsetzung von stark proteinhaltigen Biomassen zu Kohle zu ermöglichen, ist eine Reaktion zwischen Proteinen und Kohlenhydraten denkbar. Um geeignete Reaktionsbedingungen für diese Umsetzung auszuwählen, ist ein Verständnis der Reaktionsprozesse notwendig. Im Folgenden sollen kinetische Messungen zur HTC von Casein/Glucose-Gemischen vorgestellt werden.

Feststoff

In Abbildung 8-21 ist der C- und N-Anteil des bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstehenden Feststoffes bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Bei Betrachtung des C-Anteils wird deutlich, dass dieser stark von der Reaktionstemperatur abhängt. Während der C-Gehalt nach 7 h mit der Reaktionsdauer kaum noch gesteigert werden kann, führt eine Erhöhung der Temperatur von 130 auf 230 °C zu einer Steigerung von 52 auf über 70 % (g g^{-1}).

Der N-Anteil verhält sich nahezu komplementär dazu. Nach einer Reaktionszeit von ca. 7 h bleibt dieser nahezu konstant. Jedoch sinkt der N-Anteil mit zunehmender Temperatur von ca. 10 % (g g^{-1}) bei 130 °C auf unter 7 % (g g^{-1}) bei 230 °C. Auch wird ein Maximum in seinem Verlauf bei 2-3 h beobachtet. Dies ist am deutlichsten bei einer Temperatur von ca. 150 °C zu erkennen. Mit zunehmender Reaktionstemperatur wird die Ausprägung des Hochpunktes immer geringer. Dieses Maximum ist wie folgt zu erklären: Zunächst befinden sich Glucose und seine Abbauprodukte nur in der wässrigen Phase. Folglich steigt der N-Anteil (vgl. reines Casein: N-Anteil 13,81 % (g g^{-1}) im Glucose/Casein-Gemisch: 6,90 % (g g^{-1})). Bei höheren Reaktionszeiten bildet sich zunehmend eine feste Phase und der N-Anteil sinkt wieder.

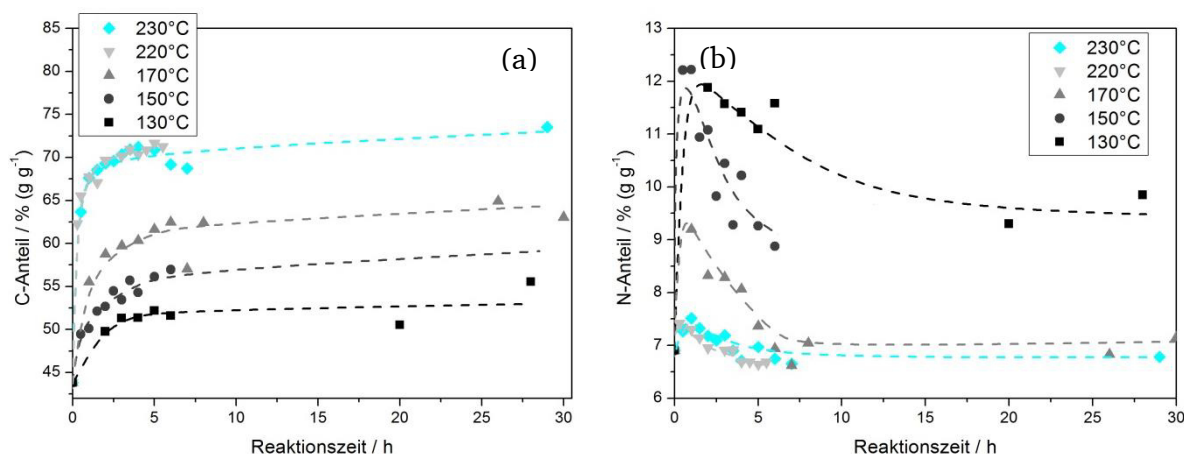


Abbildung 8-21: Darstellung des C- (a) und N-Anteils (b) des bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstehenden Feststoffes bei Temperaturen zwischen 130 und 230 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die chemischen Veränderungen, die bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen ablaufen werden durch DRIFTS-Messungen analysiert. Im oberen Wellenzahlbereich ist bei ca. 3400 cm^{-1} eine deutliche Abnahme der Bandenintensität zu beobachten. Diese Banden können den OH-Gruppen zugeordnet werden, die durch Dehydratisierungen abreagieren.

Im unteren Wellenzahlbereich wird eine Zunahme der Bandenintensität bei 1700 und 1600 cm^{-1} detektiert. Zunächst ist das Anwachsen der Intensität bei 1700 cm^{-1} zu beobachten. Diese Bande wird den Carbonylgruppen zugeordnet. Im Gegensatz dazu findet die Bildung von Alkengruppen bei 1600 cm^{-1} erst bei höheren Reaktionszeiten statt.

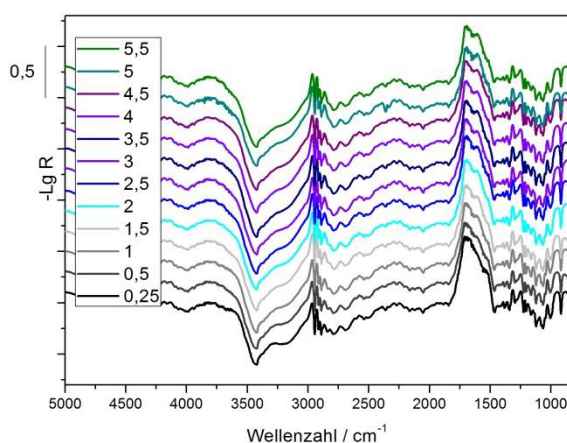


Abbildung 8-22: Kinetischer Verlauf der DRIFT-Spektren des bei der HTC bei 220 °C entstehenden Feststoffes mit dem unbehandelten Casein/Glucose-Gemisch als Referenz.

Wässrige Phase

Die wässrige Phase besteht nach der HTC von Glucose/Casein-Gemischen hauptsächlich aus Säuren und Aldehyden. Bei den Säuren dominiert die Essigsäure. Sie wird bereits nach wenigen Stunden in hohen Konzentrationen gebildet und ist anschließend konstant. Des Weiteren werden Propion- und Glykolsäure produziert. Dabei fällt die zeitlich versetzte Bildung von Glykolsäure auf. Die Konzentration an Ameisensäure zeigt nur ein schmales Maximum bei ca. 1 h. Die Aldehyde bilden alle ein Maximum im Konzentrationsverlauf aus. Der HMF-Anteil nimmt im Vergleich zu den anderen Aldehyden nur langsam ab.

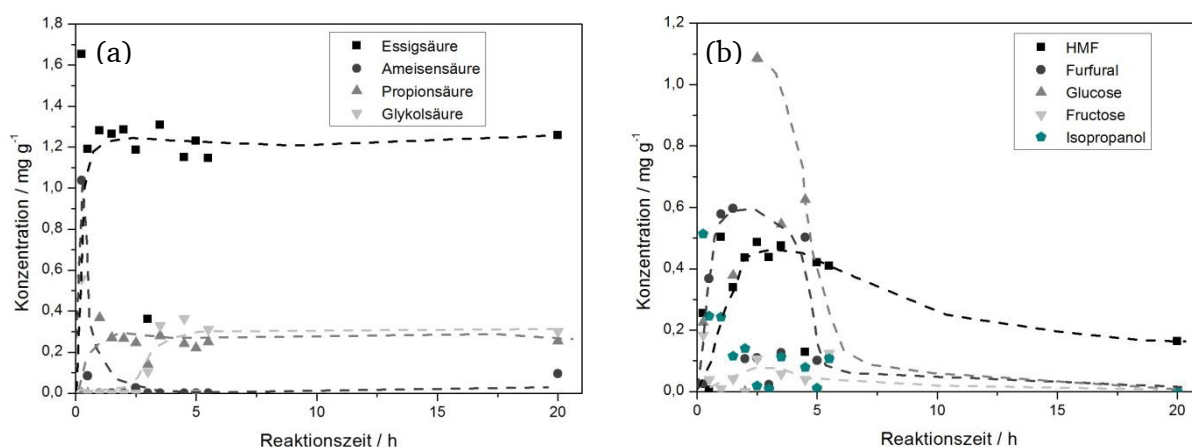


Abbildung 8-23: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Casein/Glucose-Gemischen bei 220 °C. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

Die Messungen wurden in kleinen Autoklaven durchgeführt, so dass keine Gasvolumenbestimmung möglich war.

8.4.2. Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur zeigt einen großen Einfluss auf die HTC von Glucose und Casein. Inwieweit überhaupt eine Reaktion zwischen den beiden Komponenten bzw. ihren Abbauprodukten stattfindet und bei welchen Temperaturen, soll im Folgenden anhand der drei entstehenden Phasen geklärt werden.

Feststoff

In Abbildung 8-24 sind Kohlenstoff- und Stickstoffanteil des nach der HTC entstehenden Feststoffes in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur aufgetragen. Bis ca. 145 °C ist ein kontinuierlicher Anstieg des C-Anteils und damit verknüpft ein Rückgang des N-Anteils zu sehen. Während Glucose bereits bei niedrigen Temperaturen Feststoff mit einem hohem Kohlenstoffanteil bildet, wird Casein zunehmend zersetzt, ohne dass eine Reaktion mit Glucose stattfindet. Der reine Casein-Anteil im Feststoff wird also formal abgebaut.

Bei einer Temperatur von 150 °C fällt der C-Anteil auf ein Minimum zurück, bevor er sich bis zu einer Reaktionstemperatur von 200 °C wieder erhöht. Damit einher geht ein langsamer aber kontinuierlicher Anstieg des Stickstoffgehalts. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf eine Reaktion zwischen den Aminosäuren und Glucose ab einer Temperatur von 150 °C. Dies führt zu einer Bindung von Protein- und Aminosäure Fragmenten im Feststoff, so dass der C-Gehalt zunächst erniedrigt wird. Diese These wird durch die Kohlenstoffeffizienz gestützt, die bei 150 °C ein Maximum besitzt.

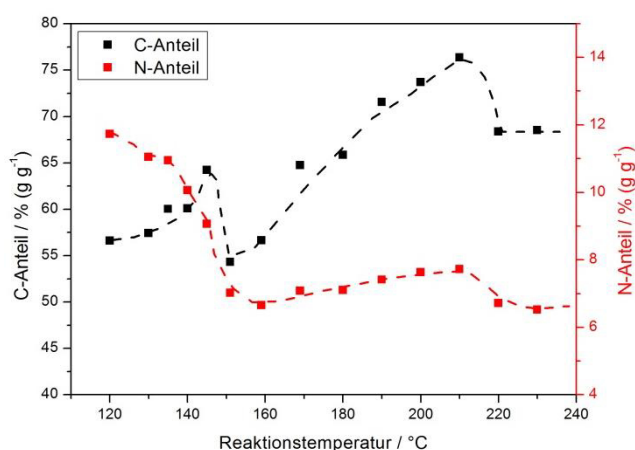


Abbildung 8-24: Elementare Zusammensetzung des bei der HTC von Glucose und Casein entstehenden Feststoffes nach 20 h in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

In Abbildung 8-25 sind die Veränderungen der DRIFT-Spektren mit der Reaktionstemperatur zu sehen. Im hohen Wellenzahlbereich bildet sich eine starke negative Bande bei ca. 3400 cm⁻¹. Dieser Rückgang der Intensität ist durch die Dehydratisierungs- und Eliminierungsreaktionen zu erklären. Die Bandenintensität scheint keine Funktion der Reaktionstemperatur zu sein. Bei 3650 cm⁻¹ ist im Gegensatz dazu die Bildung einer Bande zu erkennen. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur an Intensität ab. Diese Bande kann auf die bei der Reaktion gebildeten Säuregruppen zurückgeführt werden.

Im unteren Wellenzahlbereich bildet sich je eine Bande bei 1700 und 1600 cm^{-1} . Die bei 1700 cm^{-1} ist der Carbonylschwingung zuzuordnen. Ihre Entstehung findet bereits bei niedrigen Temperaturen statt. Die Alkengruppen bei 1600 cm^{-1} bilden sich bevorzugt bei höheren Temperaturen.

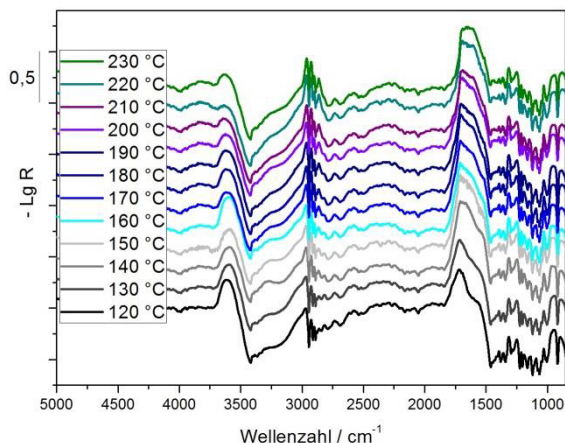


Abbildung 8-25: DRIFT-Spektren der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entstehenden Feststoffe mit Glucose als Referenz.

Wässrige Phase

Neben dem Feststoff bilden sich auch Komponenten in der wässrigen Phase. In Abbildung 8-26 (a) sind die in der wässrigen Phase enthaltenen Säuren dargestellt. Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt die Konzentration an Essig-, Propion- und Glykolsäure an. Milchsäure- und Maleinsäure hingegen zeigen ein Maximum bei ca. 140 °C. Die Ameisensäure-Konzentration fällt mit zunehmender Temperatur ab, was auch auf eine mögliche Zersetzungsreaktion zurückgeführt werden kann.

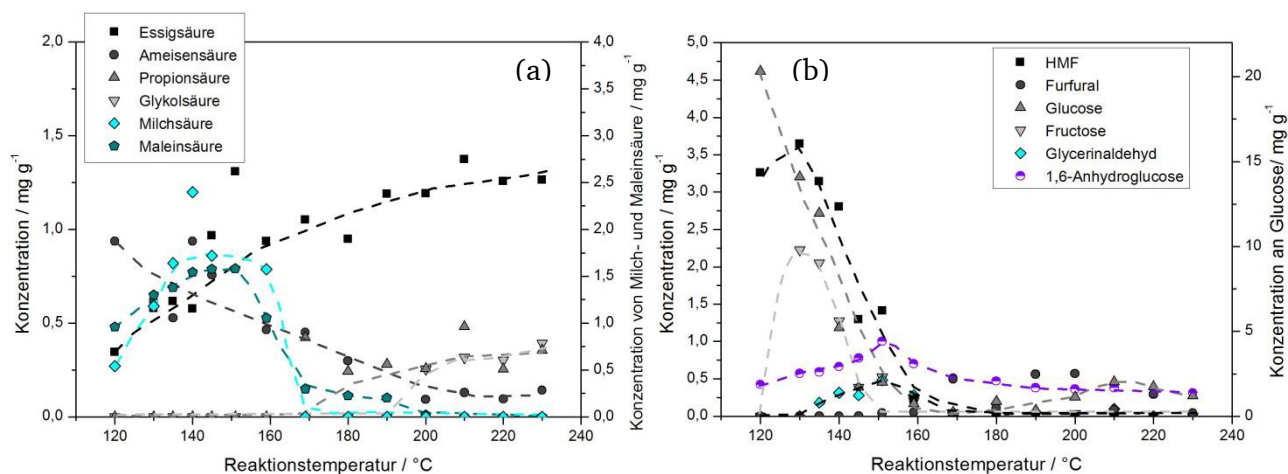


Abbildung 8-26: Übersicht über die bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstehenden Produkte, Säuren (a) und Aldehyden (b), in der wässrigen Phase bei verschiedenen Reaktionstemperaturen nach 20 h.

Bei den gebildeten Aldehyden handelt es sich um HMF, Furfural, Glucose, Fructose und weitere (siehe Abbildung 8-26 (b)). Mit steigender Reaktionstemperatur sinkt die Konzentration an Glucose deutlich. Die Menge an HMF und Fructose zeigt ein Maximum bei ca. 140 °C. Die weiteren Komponenten wie Glycerinaldehyd und Anhydroglucose liegen in viel geringeren Konzentrationen vor und bilden ein Maximum bei ca. 150 °C.

Gasphase

Abbildung 8-27 zeigt wie mit zunehmender Reaktionstemperatur die Gasbildung ansteigt. Die dabei freiwerdenden Mengen liegen deutlich über den bei der Umsetzung von Glucose gemessenen Werten.

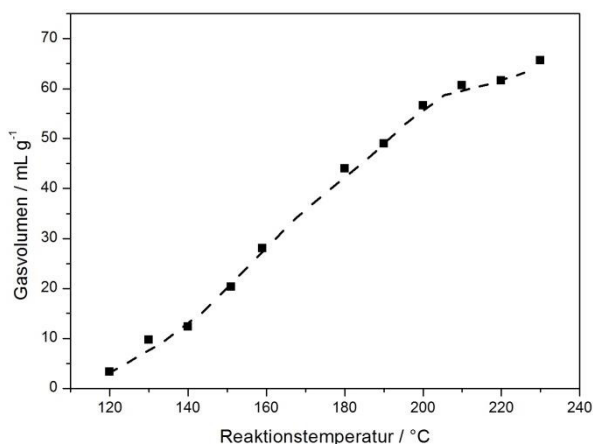


Abbildung 8-27: Nach der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstandenes Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

8.4.3. Einfluss der Zusätze

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Glucose zeigt der Zusatz von Säuren und Basen nur einen geringen Einfluss. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass die Reaktionen zwischen Casein und Glucose durch Zusätze deutlich beeinflusst werden. Deshalb sind im Folgenden die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Zusätzen dargestellt.

Feststoff

In Tabelle 8-5 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse dargestellt. Der Zusatz von Natriumcarbonat zeigt dabei den höchsten Kohlenstoff- und Stickstoffanteil. Auch unter Essigsäure wird eine Steigerung des C-Anteils gegenüber der Probe ohne Zusätze erreicht.

Tabelle 8-5: Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalyse nach der HTC von Casein und Glucose bei 200 °C und 20 h.

Zusatz	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil* / % (g g ⁻¹)
Ohne	7,00	67,68	6,49	18,82
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	7,25	72,32	6,242	14,19
Natriumcarbonat (0,1 mol L ⁻¹)	7,55	73,42	6,80	12,22

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g⁻¹)

Die chemischen Unterschiede der hydrothermal behandelten Proben sind in Abbildung 8-28 dargestellt. Im hohen Wellenzahlbereich fallen vor allem die Banden bei 3700 cm⁻¹ auf. Bei der Probe mit Essigsäure wird eine zusätzliche OH-Bande beobachtet.

Im unteren Wellenzahlbereich zeigen sich die unterschiedlichen Bandenintensitäten der Proben. Beide Zusätze führen zu einer geringeren Intensität der Carboxylgruppe bei 1750 cm⁻¹. Dabei hat die Probe mit Natriumcarbonat die geringste Menge an Carboxylgruppen.

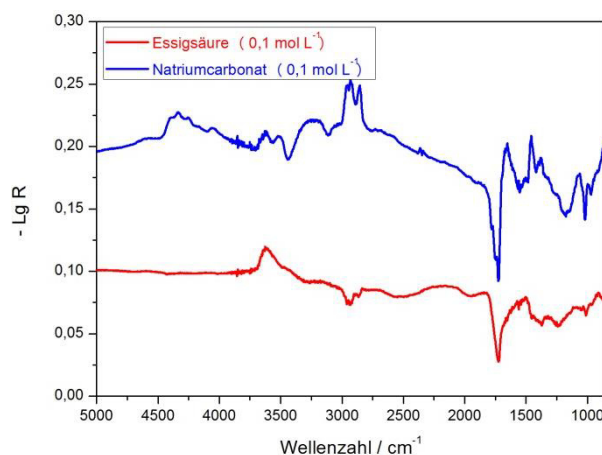


Abbildung 8-28: Differenz-Spektren des nach der HTC von Casein/Glucose-Gemischen entstehenden Feststoffes nach 20 h unter Zusatz von **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** und **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** mit dem 20 h hydrothermal behandelten Casein/Glucose-Gemisch als Referenz.

Wässrige Phase

Neben Feststoff und Gasphase werden wasserlösliche Komponenten (siehe Abbildung 8-29) gebildet. Bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstehen neben der Essigsäure kaum

weitere Säuren. Einzig Propionsäure wird in höheren Konzentrationen gemessen. Dabei wird bei der Umsetzung ohne Zusätze der höchste Wert gemessen.

Bei den Aldehyden liegt nach 20 h Reaktionszeit Glucose noch immer in hohen Konzentrationen vor. Die Reaktion ohne Zusätze zeigt den höchsten Wert. Bei der Reaktionsführung mit Natriumcarbonat werden auch höhere Konzentrationen detektiert. Allerdings scheinen sich bei diesem pH-Wert auch größere Mengen an Fructose zu bilden.

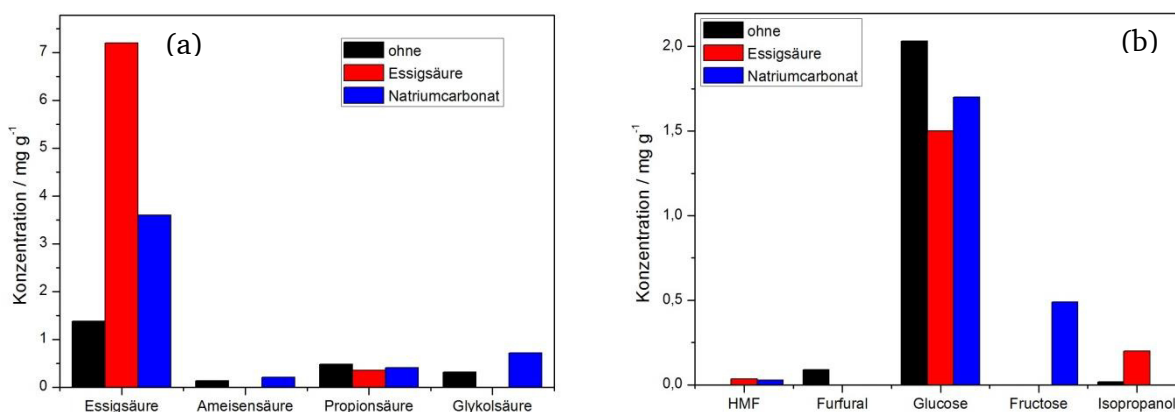


Abbildung 8-29: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten mit verschiedenen Zusätzen nach der HTC von Casein/Glucose-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

Bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstehen vergleichsweise große Mengen an Gasen (siehe Tabelle 8-6). Der Zusatz von Essigsäure hat keinen Einfluss. Der Zusatz von Natriumcarbonat hingegen führt zu einem deutlichen Anstieg der Gasmenge. Dies kann jedoch auch zum Teil auf die Zersetzung von Natriumcarbonat (maximal 12 mL g⁻¹) zurückgeführt werden.

Tabelle 8-6: Übersicht über die Menge an entstandenem Gas nach der HTC von Casein und Glucose bei 200 °C und 20 h unter Variation der Zusätze.

Zusatz	Gasvolumen / mL g ⁻¹
Ohne	57
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	57
Natriumcarbonat (0,1 mol L ⁻¹)	88

8.4.4. Variation der Massenanteile

Neben den Parametern Temperatur und Zeit besitzt das Verhältnis von Casein und Glucose einen wichtigen Effekt auf das Reaktionsverhalten und die Ergebnisse. Die Resultate dieser Untersuchungen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Feststoff

In Abbildung 8-30 (a) ist der C- und N-Anteil des bei der HTC entstehenden Feststoffes in Abhängigkeit des Glucose-Massenanteils dargestellt. Mit zunehmendem Anteil ist eine starke Abnahme des Stickstoffgehalts zu beobachten. Dies ist auf die geringere zur Verfügung stehende Stickstoffmenge zurückzuführen. Auch der Kohlenstoffgehalt nimmt mit zunehmendem Glucoseanteil leicht ab. Um die Veränderungen des C- und N-Gehalts im Vergleich zum Ausgangsprodukt analysieren zu können ist in Abbildung 8-30 (b) die absolute Veränderung der Anteile aufgetragen. Die Stickstofferhöhung durchläuft dabei ein Maximum bei ca. 0,7. Hier kann im Vergleich zum Ausgangsprodukt die höchste Steigerung erreicht werden. Der C-Anteil hingegen zeigt keinen eindeutigen Verlauf.

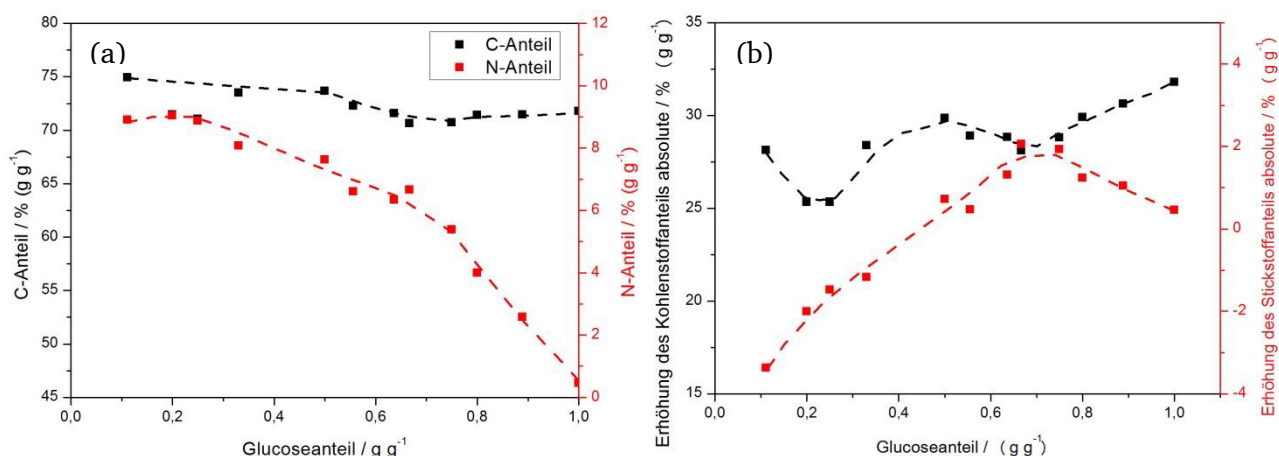


Abbildung 8-30: C- und N-Anteil des Feststoffes (a) und absolute Veränderung des C- und N-Anteils (b) nach der HTC von Glucose/Casein-Gemischen bei 200 °C und 20 h unter Variation des Massenverhältnisses.

In Abbildung 8-31 sind die Abweichungen der chemischen Strukturen von dem aus der HTC von Glucose entstehenden Feststoffes dargestellt. Das Spektrum der Probe mit einem Glucoseanteil von 0,9 zeigt folglich die geringsten Abweichungen von der Nulllinie. Mit zunehmendem Caseinanteil sind im hohen Wellenzahlbereich immer stärkere Abweichungen zu sehen. Die Bandenintensität bei 3500 cm⁻¹ fällt mit zunehmendem Glucoseanteil ab. Auch eine Intensitätsabnahme bei 3650 cm⁻¹ ist zu sehen. Beide Banden sind OH-Gruppen zuzuordnen. Mit zunehmendem Caseinanteil besitzt der nach der HTC entstehende Feststoff

eine geringere Konzentration an OH-Gruppen im Säure- und auch im Alkoholbereich. Die deutlichsten Veränderungen sind im Wellenzahlbereich von 1750 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande, die Carbonylgruppen zuzuordnen ist, nimmt mit zunehmendem Caseinanteil an Intensität ab. Die Bildung der Carbonylgruppe findet folglich vor allem auf Basis von Glucose statt.

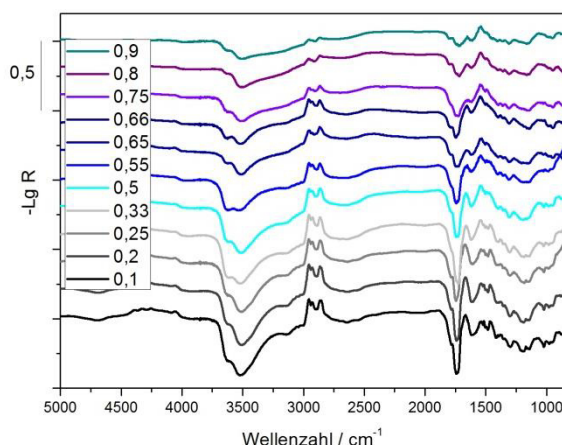


Abbildung 8-31: DRIFT-Spektren des bei der HTC entstehenden Feststoffes bei verschiedenen Massenanteilen von Glucose mit der hydrothermal behandelten Glucose (200 °C , 20 h) als Referenz.

Wässrige Phase

Die verschiedenen Konzentrationen der Säuren und Aldehyde in der wässrigen Phase in Abhängigkeit des Massenanteils sind in Abbildung 8-32 dargestellt. Dabei wird Essigsäure sowohl auf Basis von Glucose als auch von Casein gebildet. Die Konzentration hat ein Maximum bei 0,3. Auch Propionsäure zeigt einen ähnlichen Verlauf. Jedoch ist das Maximum deutlich weniger ausgeprägt und liegt bei ca. 0,7. Die Konzentration von Glykolsäure hingegen wird nach 20 h nur bei Glucose/Casein-Gemischen gemessen und zeigt ein Maximum bei ca. 0,5.

Bei den Aldehyden steigt die Konzentration an Glucose wie zu erwarten mit zunehmendem Glucoseanteil. Jedoch findet dieser Anstieg nicht linear statt, sondern läuft auf ein konstantes Niveau bei ca. 0,6. Bei den übrigen Komponenten wird nur Isopropanol in messbaren Konzentrationen gebildet. Es zeigt ein Maximum bei ca. 0,7.

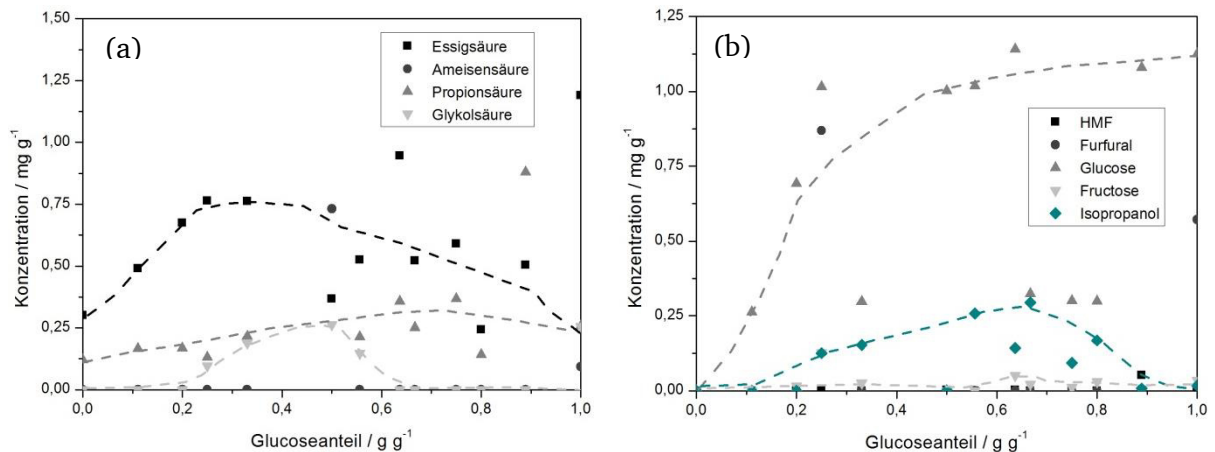


Abbildung 8-32: Übersicht über die bei der HTC von Glucose/Casein-Gemischen entstehenden Produkte, Säuren (a) und Aldehyde (b), in der wässrigen Phase bei verschiedenen Glucose-Anteilen nach 20 h.

8.5. Umsetzung von Casein und Cellulose

Da reale Biomasse meist nicht einzelne Hexosen enthält, ist für eine Übertragung der Ergebnisse das Reaktionsverhalten zwischen Cellulose und Casein wichtig. Die dazu durchgeführten Experimente und ihre Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

8.5.1. Kinetische Untersuchungen

Bei der Umsetzung von Cellulose handelt es sich bei der Hydrolyse um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Einbindung von Aminosäuren in die Cellulosestruktur ohne vorherige Hydrolyse ist vermutlich durch die faserförmige Struktur schwierig. Die Untersuchung der Interaktionen zwischen den beiden Modellkomponenten ist deshalb von besonderem Interesse. Die dazu durchgeführten Experimente werden anhand der einzelnen Phasen im nächsten Abschnitt erläutert.

Feststoff

In Abbildung 8-33 (a) sind der C- und N-Anteil des Feststoffes bei der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose/Casein-Gemisches dargestellt. Mit zunehmender Reaktionszeit steigen der C- sowie der N-Anteil gleichmäßig. Dabei ist der C-Gehalt vergleichbar mit den Werten der reinen Cellulose-Umsetzung.

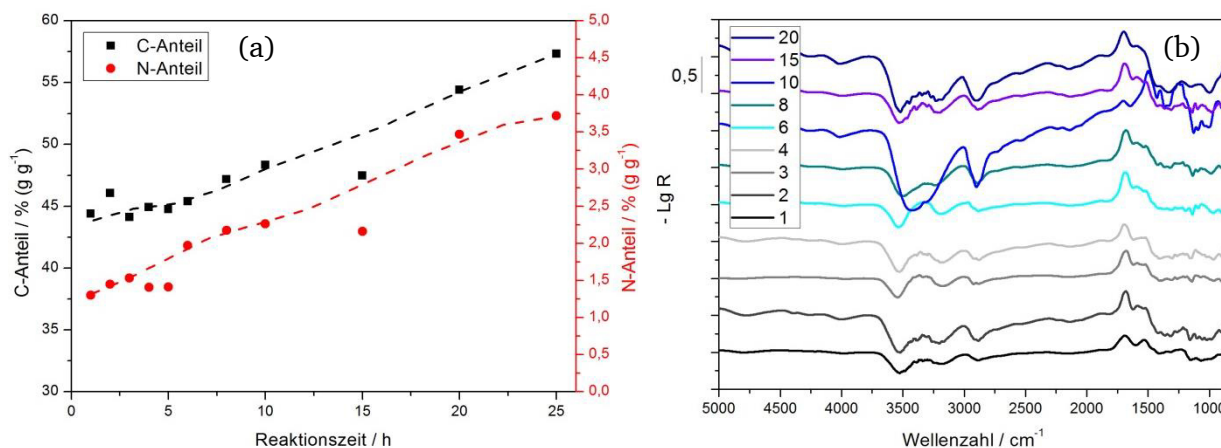


Abbildung 8-33: (a) C- und N-Anteil des bei der HTC entstehenden Feststoffes bei der Umsetzung von Cellulose/Casein-Gemischen bei 200 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. (b) Kinetischer Verlauf der DRIFT-Spektren bei HTC von Casein/Cellulose-Gemischen mit unbehandelten Casein/Cellulose-Gemischen als Referenz.

Die chemischen Veränderungen wurden mittels DRIFTS analysiert (siehe Abbildung 8-33 (b)). Im hohen Wellenzahlbereich bei ca. 3500 cm^{-1} ist mit zunehmender Reaktionszeit ein Rückgang der Bandenintensität zu beobachten. Dies ist auf die zunehmenden Dehydratisierungsreaktionen während der Reaktionszeit zurückzuführen. Im unteren Wellenzahlbereich ist hingegen ein Anwachsen der Bandenintensität zu sehen. Bei 1700 cm^{-1} ist ein starkes Ansteigen der Carbonylgruppen-Konzentration zu erkennen. Bei etwas niedrigeren Wellenzahlen bei 1550 cm^{-1} nimmt die Bandenintensitäten der Alkengruppen zu.

Wässrige Phase

Neben dem Feststoff entstehen bei der hydrothermalen Umsetzung vor allem wasserlösliche Komponenten (siehe Abbildung 8-34).

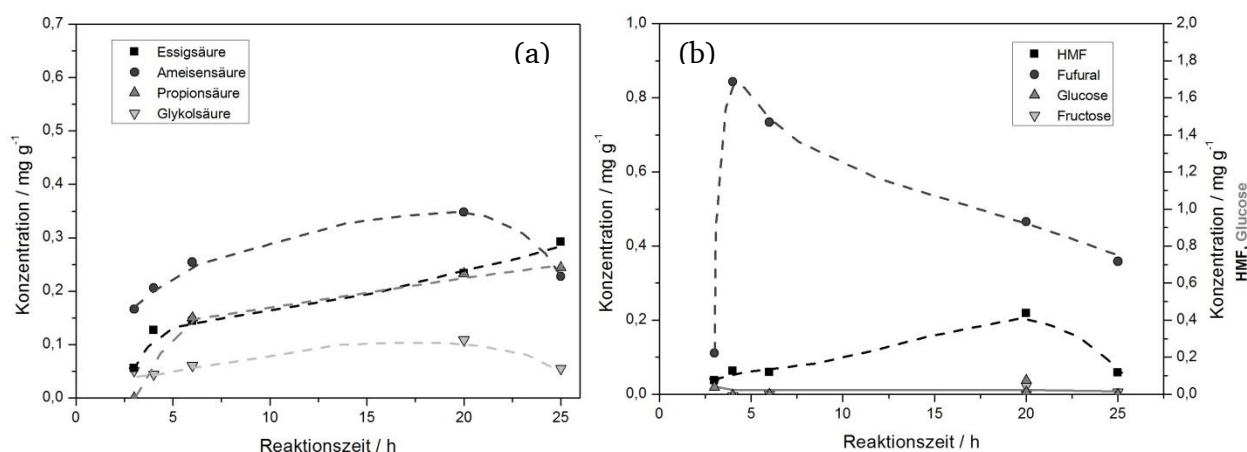


Abbildung 8-34: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten im Verlauf der Reaktionszeit nach der HTC von Cellulose/Lignin-Gemischen bei 200 °C. (a) Übersicht über

Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Konzentration an Essig- und Propionsäure kontinuierlich zu. Ameisen- und Glykolsäure hingegen zeigen ein Maximum in der Konzentration bei ca. 20 h. Neben der Bildung dieser Säuren findet auch ihr Zerfall bzw. ihre Zersetzung statt.

Bei den Aldehyden werden nur HMF und Furfural in größeren Mengen gebildet. Besonders auffällig ist, das hohe Maximum in der Konzentration von Furfural.

Gasphase

Bei der HTC entsteht neben einem Feststoff und einer wässrigen Phase auch eine Gasphase. Die Gasmenge nimmt mit zunehmender Reaktionszeit bis zu einem Wert von 27 mL g⁻¹ nach 25 h zu. Die Volumen liegen signifikant über den Werten, die für die reine Cellulose beobachtet wurden.

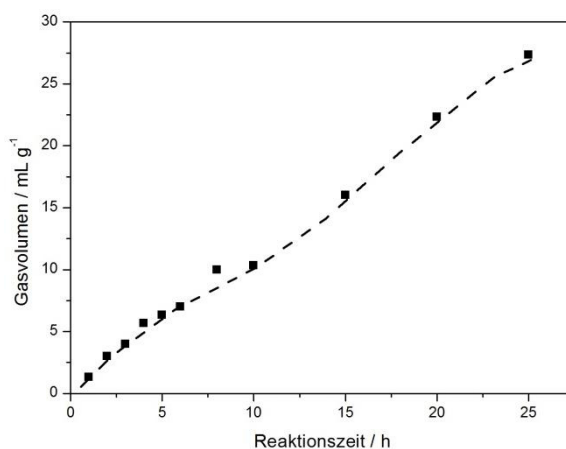


Abbildung 8-35: Entstehende Gasmenge bei der HTC von Cellulose/Casein-Gemischen bei 200 °C bei verschiedenen Reaktionszeiten.

8.5.2. Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Amingruppe von gelösten Aminosäuren kann leicht mit Aldehyden wie Glucose reagieren. Mit dem Polymer der Glucose, der Cellulose, ist eine direkte Reaktion mit Aminosäure jedoch nur schwer vorstellbar. Auf der anderen Seite ist auch bei Casein eine Hydrolyse notwendig, um die reaktiveren Aminosäuren freizusetzen. Um folglich eine Reaktion zwischen Aminosäuren und Glucose zu ermöglichen müssen beide Komponenten in der gleichen

Zeitspanne frei vorliegen, also die Hydrolyse mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen.

Bei der Cellulose hat die Reaktionstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf das Hydrolyseverhalten. Bei Proteinen scheint dieser Einfluss im gewählten Temperaturbereich nicht so signifikant. Welchen Einfluss die Temperatur auf ein Cellulose/Casein-Gemisch besitzt soll im folgenden Abschnitt anhand der drei Phasen erläutert werden.

Feststoff

Die elementare Zusammensetzung des nach der hydrothermalen Umsetzung isolierten Feststoffes ist in Abbildung 8-36 dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C entspricht der Kohlenstoffgehalt in etwa dem Gemisch der beiden Substanzen vor der Umsetzung. Der Stickstoffanteil hingegen liegt deutlich unter dem Gemisch. Dies deutet auf eine langsame Hydrolyse sowie anschließende Deaminierungsreaktion hin. Mit zunehmender Temperatur ist bis 180 °C deutlich weniger Stickstoff im Feststoff zu finden. Die notwendige Hydrolyse der Cellulose zur Bindung der Aminosäuren im Feststoff hat noch nicht stattgefunden. Nach dem Freiwerden der Aminosäuren verbleiben diese in der wässrigen Phase und werden teilweise zersetzt. Erst über 180 °C steigt der Stickstoff- und Kohlenstoffanteil im Feststoff. Cellulose wird nach der Hydrolyse durch Eliminierungsreaktionen zu Kohle umgesetzt. Allerdings finden dabei auch Reaktionen mit den Aminosäuren statt, die zu einer Bindung des Stickstoffanteils im Feststoff führen.

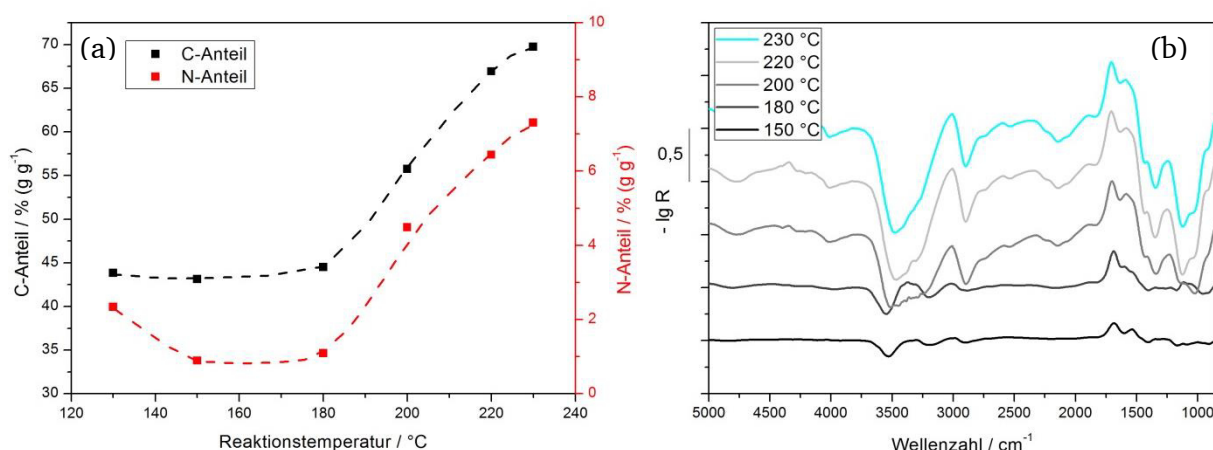


Abbildung 8-36: (a) Kohlenstoff- und Stickstoffanteil im Feststoff nach der HTC eines Gemisches bestehend aus Cellulose und Casein (1:1) nach einer Reaktionszeit von 20 h. (b) DRIFT-Spektren der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entstehenden Feststoffe mit Cellulose als Referenz.

Abbildung 8-36 (b) zeigt die chemischen Strukturen der entstehenden Feststoffe mittels DRIFT-Spektroskopie als Funktion der Reaktionszeit. Beim Vergleich der Spektren fallen vor

allen die deutlichen Intensitätsunterschiede im vorderen Bandenbereich auf. Bei ca. 3500 cm^{-1} ist mit zunehmender Reaktionstemperatur eine Verringerung der Bandenintensität zu beobachten. Zudem bildet sich ab einer Temperatur von 220 °C eine zweite Bande bei 3350 cm^{-1} . Beide gehören zu den OH-Gruppen. Diese werden mit zunehmender Temperatur in Dehydratisierungsreaktionen eliminiert. Im niedrigen Wellenzahlenbereich bilden sich im Gegenzug zwei Banden, bei 170 °C bei 1700 cm^{-1} eine Carbonylbanden und bei 1580 cm^{-1} eine Alkenbande erst bei höheren Reaktionstemperaturen.

Wässrige Phase

In Abbildung 8-37 sind die wichtigsten Komponenten in der wässrigen Phase dargestellt. Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt die Konzentration an Essig-, Ameisen- und Propionsäure stetig an. Glykolsäure hingegen zeigt ein Maximum in der Konzentration bei 220 °C .

Bei den Aldehyden wird mit zunehmender Temperatur ein Anstieg der HMF- und Isopropanol-Konzentration beobachtet. Im Gegensatz dazu verringert sich die Menge an Fructose. Glucose wird bei keiner der gemessenen Temperaturen nach einer Reaktionszeit von 20 h detektiert. Besonders auffällig ist das Maximum in der Furfural-Konzentration bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C .

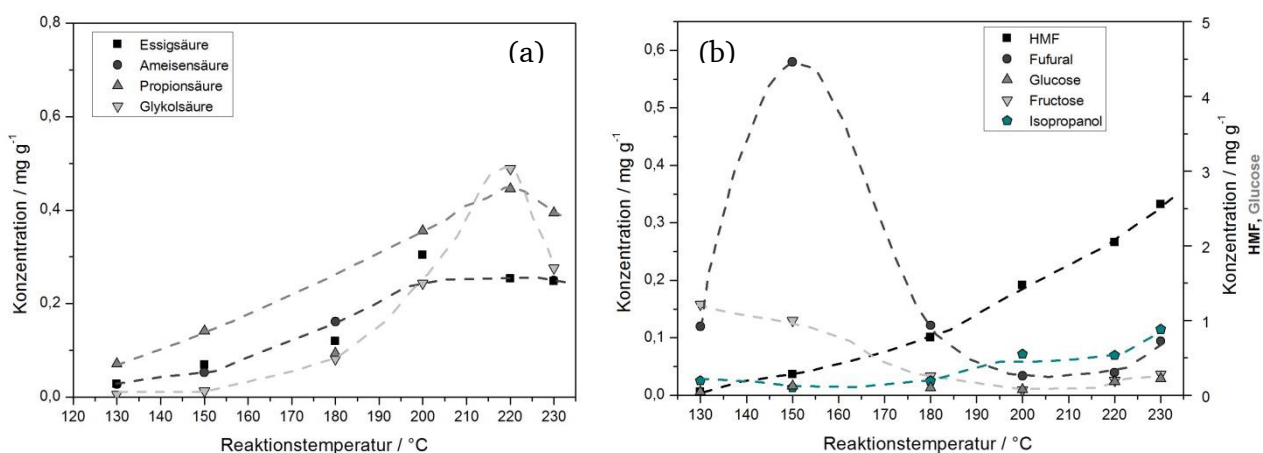


Abbildung 8-37: Konzentration der wichtigsten Säuren (a) und Aldehyde (b) in der wässrigen Phase nach der HTC von Cellulose/Casein-Gemischen ($10\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$) nach 20 h bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Gasphase

Neben einer wässrigen Phase und einem Feststoff entstehen auch Gase. Diese bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoffdioxid mit geringen Spuren an Methan bzw. Kohlenstoffmonoxid. Möglicherweise entstehender Stickstoff kann durch die Verwendung eines IR-Gerätes als Analysemethode nicht detektiert werden.

Die Menge des entstehenden Gases steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur auf Werte von fast 55 mL g⁻¹ bei 230 °C. Dies liegt deutlich über den Werten für die reine Cellulose-Umsetzung und ist vermutlich weniger auf die Reaktionen zwischen den Komponenten, sondern vielmehr auf die pH-Wert Veränderungen zurückzuführen. Die Erhöhung der Gasmenge steigt mit zunehmender Temperatur an.

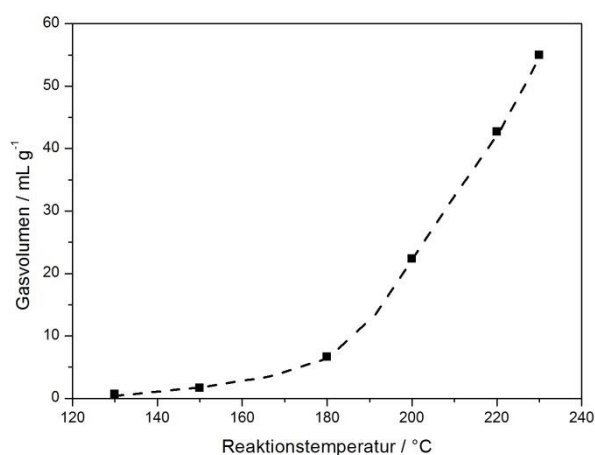


Abbildung 8-38: Bei der HTC eines Gemisches bestehend aus Cellulose und Casein entstehendes Gasvolumen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

8.5.3. Einfluss der Zusätze

Um einen möglichen pH-Effekt auf die Umsetzung des Casein/Cellulose-Gemisches zu untersuchen, wird das Reaktionsgemisch unter Zusatz von Essigsäure und Natriumcarbonat analysiert.

Feststoff

Die elementare Zusammensetzung des nach der Reaktion isolierten Feststoffes ist in Tabelle 8-7 dargestellt. Dabei sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Zusätzen zu beobachten. Tendenziell besitzt die Probe unter Natriumcarbonat-Zusatz den höchsten Kohlenstoff- und niedrigsten Stickstoffanteil.

Tabelle 8-7: Übersicht über die elementare Zusammensetzung der bei der HTC entstehenden Feststoffe nach 20 h bei 200 °C mit verschiedenen Zusätzen.

Zusatz	N-Anteil / % (g g ⁻¹)	C-Anteil / % (g g ⁻¹)	H-Anteil / % (g g ⁻¹)	O-Anteil / % (g g ⁻¹)
Ohne	3,5	54,4	6,7	35,4
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	3,5	54,6	6,6	35,3
Natriumcarbonat (0,01 mol L ⁻¹)	3,1	55,4	6,7	34,7

* berechnet aus der Differenz zu 100 % (g g⁻¹)

Die chemischen Unterschiede zwischen den bei der HTC entstehenden Feststoffen sind durch DRIFT-Spektren in Abbildung 8-39 dargestellt. Dabei sind kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Spektren durch die unterschiedlichen Zusätze zu erkennen. Nur im OH-Bandenbereich besitzt die Probe ohne Zusätze eine deutlich höhere Konzentration an OH-Gruppen.

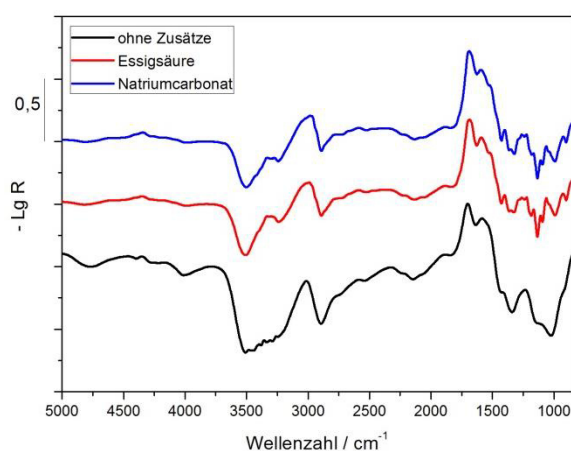


Abbildung 8-39: DRIFT-Spektren der entstehenden Feststoffe **ohne Zusatz**, mit **Essigsäure (0,1 mol L⁻¹)** bzw. **Natriumcarbonat (0,01 mol L⁻¹)** bei 200 °C nach 20 h.

Wässrige Phase

Während der HTC von Cellulose/Casein-Gemischen entsteht eine Vielzahl von wasserlöslichen Komponenten, darunter auch Amine. Diese konnten mit der bestehenden Analytik nicht analysiert werden. Die entstandenen Säuren und Aldehyde jedoch sind in Abbildung 8-40 dargestellt. Bei den Säuren fällt die hohe Konzentration an Essigsäure bei der

Natriumcarbonat-Probe auf. Auch die Propionsäure wird bei Natriumcarbonat-Zusatz in der höchsten Konzentration gebildet. An Aldehyden entsteht hauptsächlich.

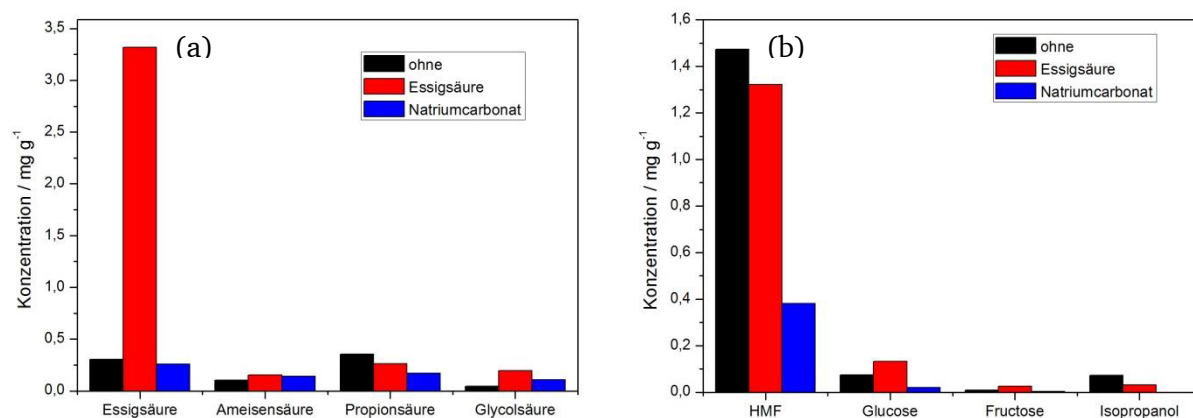


Abbildung 8-40: Darstellung der in der wässrigen Phase vorliegenden Komponenten mit verschiedenen Zusätzen nach der HTC von Cellulose/Casein-Gemischen. (a) Übersicht über Konzentrationsverläufe der wichtigsten bei der HTC entstehenden Säuren. (b) Kinetischer Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten entstehenden Aldehyde und Alkohole.

Gasphase

Bei der hydrothermalen Umsetzung von Casein/Cellulose-Gemischen entstehen je nach Zusatz unterschiedliche Mengen an Gasen. Je höher der resultierende pH-Wert der Eduktsuspension desto höher die Menge an Gas. So entstehen unter Zusatz von Natriumcarbonat 24 mL g⁻¹ Gas, während bei Zusatz von Essigsäure nur 16 mL g⁻¹ gemessen werden.

Tabelle 8-8: Menge des bei 200 °C nach 20 h entstandenen Gasvolumens in mL g⁻¹ unter Variation der Zusätze.

Zusatz	Gasvolumen / mL g ⁻¹
Ohne	22
Essigsäure (0,1 mol L ⁻¹)	16
Natriumcarbonat (0,01 mol L ⁻¹)	24

8.6. Zusammenfassung und Diskussionen der erhaltenen Ergebnisse zur HTC von Casein/Kohlenhydrat-Gemischen

Casein selbst bildet bei der hydrothermalen Umsetzung keinerlei Feststoff. Erst in der Kombination mit Kohlenhydraten können Teile des Proteins im Feststoff gehalten werden. Im folgenden Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

a.) Feststoff

Während der HTC von Kohlenhydrat/Casein-Gemischen kann unter allen hier dargestellten Versuchsbedingungen Feststoff isoliert werden.

Elementare Zusammensetzung

Der erhaltene Feststoff beinhaltet neben Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff noch aus dem Casein stammenden Stickstoff.

- Mit zunehmenden **Reaktionszeiten** steigt der Kohlenstoffgehalt im Feststoff deutlich an. Mit Glucose wird, wie bereits beim Edukt, zunächst ein starker Anstieg nach kurzen Reaktionszeiten das Einstellen eines konstanten Niveaus beobachtet. Je nach Temperatur unterscheiden sich die Niveaus deutlich. Bei dem Cellulose/Casein-Gemisch erfolgt der Anstieg nahezu linear mit der Reaktionszeit. Parallel dazu wird eine kontinuierliche Erhöhung des Stickstoffanteils beobachtet. Bei der Glucose/Casein-Mischung hingegen durchläuft der Stickstoffanteil ein Maximum bei kurzen Reaktionszeiten. Dieses ist umso ausgeprägter je tiefer die Temperatur. Grund für dieses Verhalten ist die notwendige Hydrolyse des Caseins. Zunächst liegt diese allein als Feststoff vor. Erst nach wenigen Stunden beginnt die Feststoffbildung aus Glucose. Casein hingegen wird hydrolysiert und erst zum Teil wieder im Feststoff eingebaut. Bei Cellulose läuft die Hydrolyse von Cellulose und Casein parallel und so erfolgt der Anstieg des C- und N-Anteils gleichermaßen.
- Auch in dem Einfluss der **Reaktionstemperatur** zeigt sich der Hydrolyseprozess des Caseins. Bei dem Cellulose/Casein-Gemisch steigt der N- und C-Anteil ab einer Temperatur von 180 °C stark an. Dieser Prozess verläuft für Stick- und Kohlenstoff gleichermaßen. Das Glucose/Casein-Gemisch zeigt einen etwas anderen Verlauf. Glucose bildet bereits bei tiefen Temperaturen einen kohleartigen Feststoff. Die Hydrolyse von Casein hingegen findet erst deutlich ab 150 °C statt. So nimmt der Stickstoffanteil bis zu dieser Temperatur aufgrund der vermehrten Bildung von Feststoff aus Glucose ab. Erst bei höheren Temperaturen nimmt er langsam wieder zu.
- Auch **Zusätze** besitzen einen Einfluss. Mit Natriumcarbonat wird ein höherer C-Anteil zu Ungunsten des N-Gehalts erreicht. Grund für dieses Verhalten sind die unter hohen pH-Werten vermehrte Bildung von wasserlöslichen Komponenten und folglich eine geringere Kohlenstoffeffizienz des Feststoffes.

-
- Mit zunehmendem **Massenanteil** an Glucose sinkt sowohl der C- als auch N-Anteil. Während dies bei dem Kohlenstoffgehalt nur um 2 % (g g^{-1}) erfolgt, sinkt der N-Anteil von 8 % (g g^{-1}) auf 0 % (g g^{-1}).

Chemische Struktur

Der Feststoff baut auf dem bereits bei der HTC von Glucose und Cellulose erhaltenen Feststoff auf. Darüber hinaus sind jedoch Strukturelemente zu finden, die auf den Einbau von Stickstoff und folglich auf Beteiligung des Caseins zurückzuführen sind. Mögliche C=N-Bindungen sind aufgrund der Überlagerungen mit Alkenschwingungen kaum zu erkennen.

- Im oberen Wellenzahlbereich können nach der zum Beginn stattfinden deutlichen Intensitätsabnahme kaum Veränderungen der Bandenintensität mit der **Reaktionszeit** beobachtet werden. Im unteren Wellenzahlbereich ist neben dem bereits bei Glucose und Cellulose beobachteten Anwachsen von Carbonyl- und Alkenbanden die Bildung von zu Amiden gehörigen Carbonylbanden zu sehen. Diese nehmen sowohl bei Cellulose als auch bei Glucose an Intensität zu. Die Reaktion zwischen Casein und dem Kohlenhydrat finden vor allem in Form von Amid-Bindungen statt. Deren Konzentration erhöht sich mit zunehmender Reaktionszeit. Dabei können mögliche Amine aus der wässrigen Phase im Feststoff gebunden werden.
- Mit der **Reaktionstemperatur** werden vermehrt Amid-Gruppen beobachtet. Die zugehörigen Banden nehmen sowohl bei dem Cellulose/Casein- als auch bei dem Glucose/Casein-Gemisch mit der Temperatur an Intensität zu. Bei tiefen Temperaturen findet nur begrenzt eine Hydrolyse von Casein und Cellulose statt. Folglich können erst bei höheren Temperaturen Amide-Gruppen gebildet werden.
- Bei **Zusätzen** zeigt sich, dass bei tieferen pH-Werten die Intensität der Amid-Bande zunimmt. Dabei wird die Hydrolyse von Casein und Cellulose durch die Säure begünstigt und somit die Amid-Bildung begünstigt.
- Die **Variation des Massenanteils** zeigt, dass die Bildung der Carbonylbanden vor allem auf Basis der Glucose stattfindet.

b.) Wässrige Phase

In der wässrigen Phase werden die gleichen Komponenten wie bereits bei den Kohlenhydraten detektiert. Mögliche Amine konnten mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht gemessen werden.

- Die Konzentration an Propion- und Essigsäure nimmt bereits in den ersten Reaktionsstunden zu. Bei höheren **Reaktionszeiten** wird dann zudem Glykolsäure gebildet. Beim Glucose/Casein-Gemisch dominiert die Essigsäure deutlich. Bei der Cellulose/Casein-Mischung wird Ameisensäure intermediär in hohen Konzentrationen beobachtet. Die Konzentrationen der Aldehyde durchlaufen alle ein Maximum.
- Mit der **Reaktionstemperatur** nimmt die Konzentration an Propion-, Essig- und Glykolsäure zu. Milch- und Maleinsäure durchlaufen ein Maximum bei ca. 150 °C. Diese Säuren werden durch die Hydrolyse von Casein gebildet. Bei dem Cellulose/Casein-Gemisch werden diese nur in geringen Konzentrationen gebildet. Vermutlich findet die Reaktion mit Cellulose-Produkten vorher statt und verhindert die Bildung. Die Aldehyde durchlaufen mit Ausnahme von HMF alle ein Maximum bei Temperaturen um 150 °C. Während dies bei der Glucose-Mischung auch auf HMF zutrifft, steigt dessen Konzentration bei der Umsetzung mit Cellulose mit der Temperatur kontinuierlich an.
- **Zusätze** besitzen keinen signifikanten Einfluss auf die wässrige Phase der Kohlenhydrat/Casein-Gemische.
- Bei **Variation des Massenanteils** wird sowohl bei kleinen als auch großen Anteilen von Glucose eine geringere Bildung von Säuren beobachtet. Auch Isopropanol zeigt ein Maximum bei einem Massenanteil von 0,6.

c.) Gasphase

In der Gasphase ist Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Methan zu finden. Die Bildung von Ammoniak wird nicht beobachtet. Die Detektion von möglichem Stickstoff ist durch die Verwendung eines IR-Spektroskops nicht möglich.

- Mit zunehmender **Reaktionszeit** nimmt die Menge an entstehenden Gasen zu. Dieser Prozess ist auch schon bei den Kohlenhydraten zu beobachten.
- Mit der **Reaktionstemperatur** nimmt die Gasmenge für beide Gemische zu. Beim Glucose/Casein-Gemisch wird jedoch bei Erhöhung der Temperatur die Zunahme

geringer. Bei dem Cellulose/Casein-Gemisch hingegen nimmt der Anstieg an Gas mit der Temperatur zu. Die entstehenden Mengen an Gasen sind jedoch im Vergleich zu den reinen Kohlenhydraten deutlich größer.

Die Hydrolyse und der Abbau von Casein finden bereits bei Reaktionstemperaturen von 130-150 °C statt. Dabei werden hauptsächlich Säuren aber auch Aminverbindungen gebildet. Diese liegen vermutlich in der wässrigen Phase gelöst vor. Mit Hilfe von Glucose und Cellulose können Aminosäuren im Feststoff gebunden werden. Eine Möglichkeit ist die Reaktion von Aminen mit Carbonylgruppen zu Iminen (Amadori-Reaktion). Dadurch können sich sogenannte Melanoide, also stickstoffhaltige Polymere bilden. Über die Amadori-Umlagerung können sehr reaktive Dicarbonyl, die Produkte der Maillardreaktion gebunden werden. Während dies bei der Umsetzung mit Glucose eine der Hauptinteraktionen zwischen Glucose und den Aminosäuren ist, findet bei der Umsetzung mit Cellulose im viel stärkeren Maße die Bildung von Iminen bzw. Stickstoffheterozyklen statt. Dies ist vor allem an den vergleichsweise hohen Stickstoffanteilen im Feststoff ersichtlich.

Des Weiteren werden bei beiden Reaktionsführungen hohe Konzentrationen an Fructose und Furfural beobachtet. Dies ist auf den erhöhten pH-Wert zurück zu führen. Durch Deaminierungsreaktionen liegt Ammoniak in der wässrigen Lösung vor. Der dadurch erhöhte pH-Wert führt zu einer verlangsamten Umsetzung von Fructose zu HMF. Durch Basenzugabe bzw. NH_3 -Bildung wird die Retroaldolreaktion und somit die Produktion von Furfural begünstigt.

Während die Hydrolyse von Casein bereits früh beginnt, wird Cellulose erst ab einer Temperatur von 180 °C merklich abgebaut. Dadurch verbessert sich die Reaktion der Aminosäuren mit den Cellulosefragmenten. Die Bindung des Proteins im Feststoff ist folglich bei der Umsetzung mit Cellulose wesentlich besser.

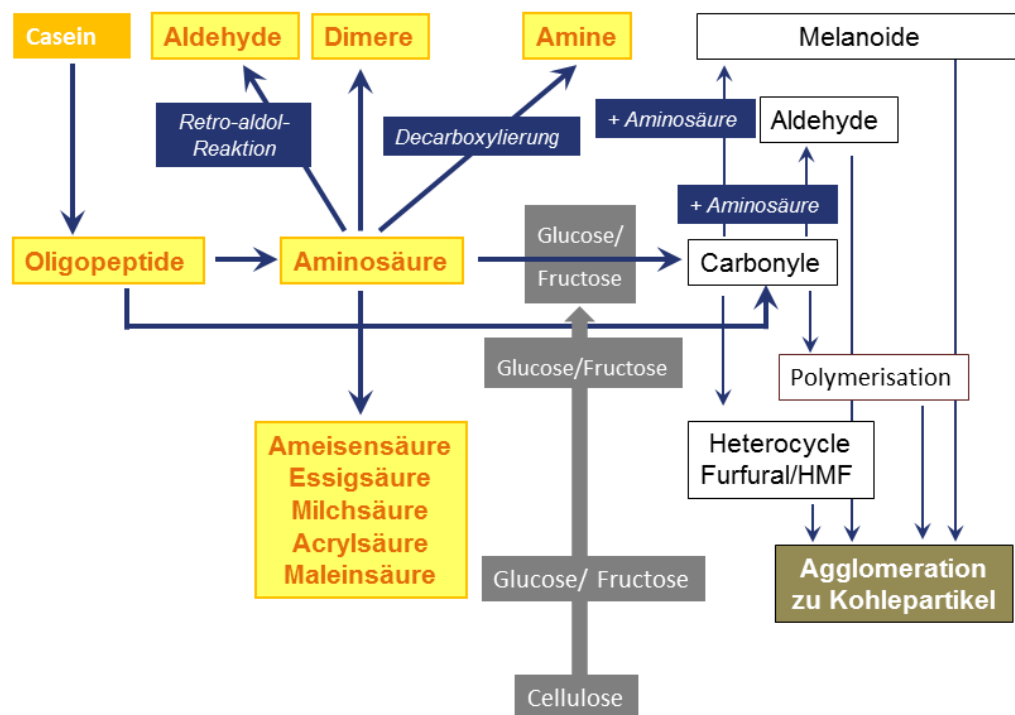
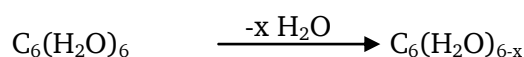


Abbildung 8-41: Darstellung der Interaktionen zwischen Kohlenhydraten und Casein (siehe auch [Pfe-11]).

9. Zusammenfassung

Die Hydrothermale Carbonisierung ist ein Verfahren mit dessen Hilfe nahezu jegliche Art von Biomasse mit hohen Kohlenstoffeffizienzen in einen braunkohleähnlichen Feststoff (sogenannte Biokohle) umgewandelt werden kann. Dabei handelt es sich um eine Art chemische Trocknung:



Im Produkt werden Energiedichten im Bereich von 30 MJ kg^{-1} erreicht (Steinkohle: $28\text{--}33 \text{ MJ kg}^{-1}$). Besonders durch die Verwendung feuchter Biomassen und die Einfachheit des Verfahrens ist diese Methode wieder in den Blickpunkt des industriellen Interesses gerückt. Um eine optimale Kohlenstoffeffizienz und hohe Energiedichte im Produkt zu erhalten sind grundlegende Kenntnisse über den Reaktionsverlauf, den Mechanismus und die Kinetik notwendig.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde eine Methode verwendet, die neben der Kinetik der wasserlöslichen Reaktanden auch die Beobachtung der Feststoffkinetik ermöglicht. Dazu wird eine Kombination aus DRIFT-Spektroskopie und TPD-Messungen zur **Identifizierung und Quantifizierung der Banden** benutzt (siehe Abbildung 9-1).

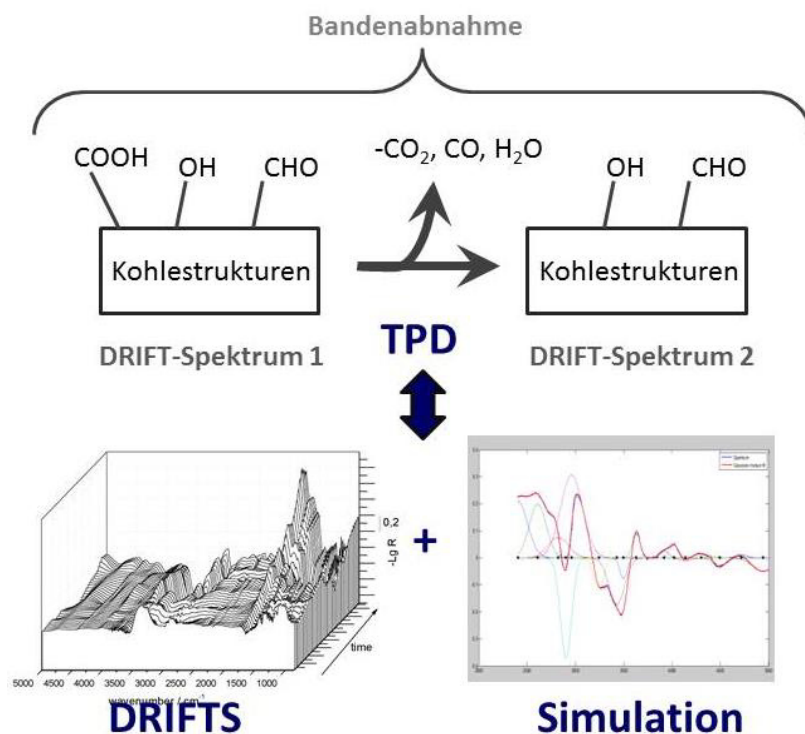


Abbildung 9-1: Kombination aus DRIFTS- und TPD-Messungen zur Identifikation und Quantifizierung von Banden.

Bei dieser Methode wird zunächst ein Spektrum einer durch HTC produzierten Kohle aufgenommen. Anschließend wird die Probe bis zu einem bestimmten Temperaturniveau aufgeheizt. Dadurch werden verschiedene funktionelle Gruppen an der Oberfläche zersetzt. Über die Zersetzungstemperatur und die Art der entstehenden Gase (CO und CO₂) können dann Rückschlüsse auf die funktionellen Gruppen gezogen werden. Über die Gasmenge können quantitative Aussagen gemacht werden. Ein zweites DRIFT-Spektrum zeigt dann die Unterschiede in der Bandenintensität im Vergleich zum ersten Spektrum. Eine Simulation der DRIFT-Spektren als Superposition von Gauss-Funktionen ermöglicht die genaue Bestimmung der Bandenlage und -intensität. Darauf basierend werden Umrechnungsfaktoren bestimmt, die die Banden direkt funktionellen Gruppen und ihrer Oberflächenkonzentration zuordnen. Bei anschließenden Messungen des entstandenen Produkts wird folglich eine direkte Zuordnung und Quantifizierung durchgeführt.

Die Analyse der HTC von realer Biomasse ist aufgrund der wechselnden Zusammensetzung und der geringen Lagerstabilität sehr schwierig. Diese führen zu einer schlechten Reproduzierbarkeit und mindern die Qualität der Ergebnisse. Deshalb wurden in dieser Arbeit **Modellkomponenten** wie Cellulose und seine Abbauprodukte sowie Lignin und Casein genutzt, um reale Biomasse zu simulieren. Dabei werden Reaktionsbedingungen zwischen 130- 230 °C unter dem zugehörigen Dampfdrücken (4-25 bar) gewählt. Um den Einfluss von Salzen und Säuren zu analysieren, werden diese gezielt der Ausgangsmischung hinzugegeben.

Kohlenhydrate

Cellulose ist der Hauptbestandteil von Biomasse. Durch hydrothermale Umsetzung von Cellulosefasern wurden verschiedene Zwischenprodukte wie Cellobiose, Glucose und Fructose identifiziert. Die Analyse der kinetischen Reaktionsverläufe erlaubt die Aufstellung eines Reaktionsschemas. Dabei wurde die Hydrolyse von Cellulose in kleinere Fragmente bis hin zur Glucose als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert. Durch die vergleichsweise hohe notwendige Aktivierungsenergie findet diese erst ab Temperaturen > 170 °C statt. Die Hydrolyse kann durch den Zusatz von Säuren katalysiert und folglich beschleunigt werden. Neben dem Zerfall der entstehenden Glucose in Glykolaldehyd, findet auch, begünstigt durch höhere Temperaturen und Basen, die Isomerisierung zu Fructose statt. Ausgehend von Fructose findet neben den Zersetzungsreaktionen in Retroaldolschritten die Bildung von HMF, Furfural und Trihydroxybenzol statt. Diese Komponenten agglomerieren durch Etherbindungen oder in Aldolreaktionen zu dem entstehenden Feststoff und bilden sein Hauptstrukturmotiv.

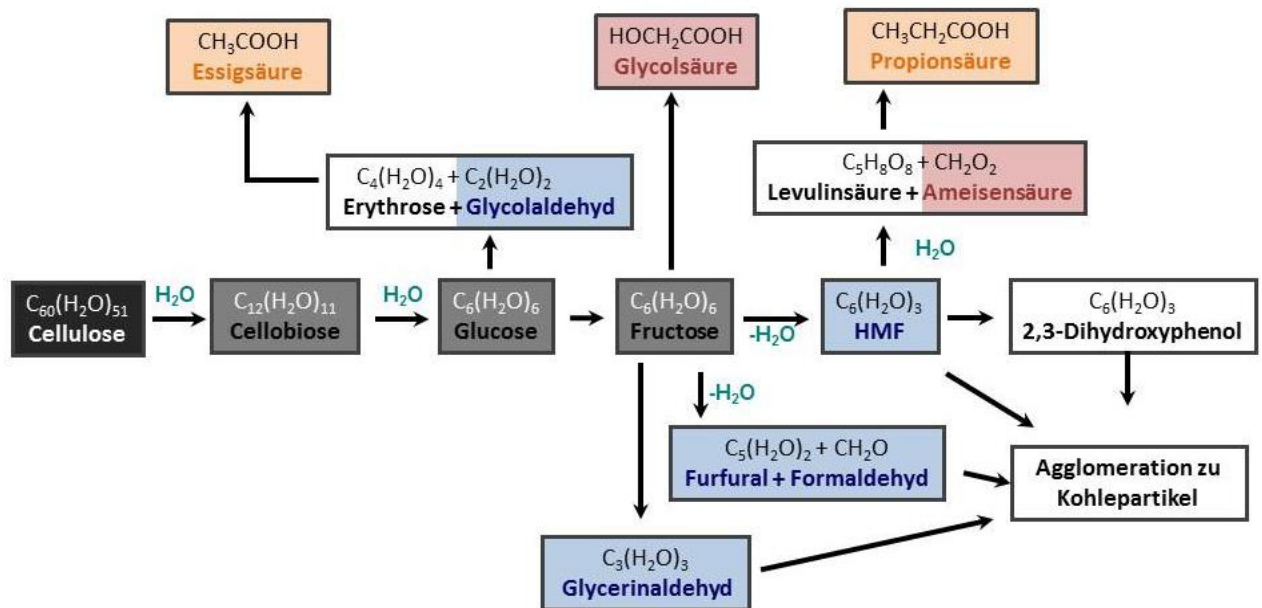


Abbildung 9-2: Vereinfachte, schematische Darstellung der Prozesse bei der HTC von Kohlenhydraten. Blau dargestellt die Aldehyde, rot sind die instabilen Carbonsäuren und in orange dargestellt die stabilen Carbonsäuren.

Während die Hydrolyse von Cellulose erst bei Temperaturen von 170 °C stattfindet, bilden seine Abbauprodukte wie Cellobiose, Glucose und Fructose bereits bei 150 °C Feststoffe mit hohen Kohlenstoffanteilen. Mit zunehmender **Reaktionstemperatur** kann der C-Gehalt auf Werte über 70 % (g g^{-1}) erhöht werden. Jedoch nimmt auch bei hohen Temperaturen die Kohlenstoffeffizienz im Feststoff ab und immer mehr wasserlösliche, bei diesen Reaktionsbedingungen nicht weiter umsetzbare Komponenten sowie Gase entstehen. Neben der am Ende erreichten Reaktionstemperatur besitzt zudem die **Heizrate** einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion. So werden bei kleinen Aufheizgeschwindigkeiten mehr Feststoff und eine höhere Konzentrationen an Alkoholen beobachtet, während bei hohen Heizraten Säuren und hohe Oxidationszustände im Feststoff bevorzugt gebildet werden. Dies ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Aktivierungsenergien zurückzuführen.

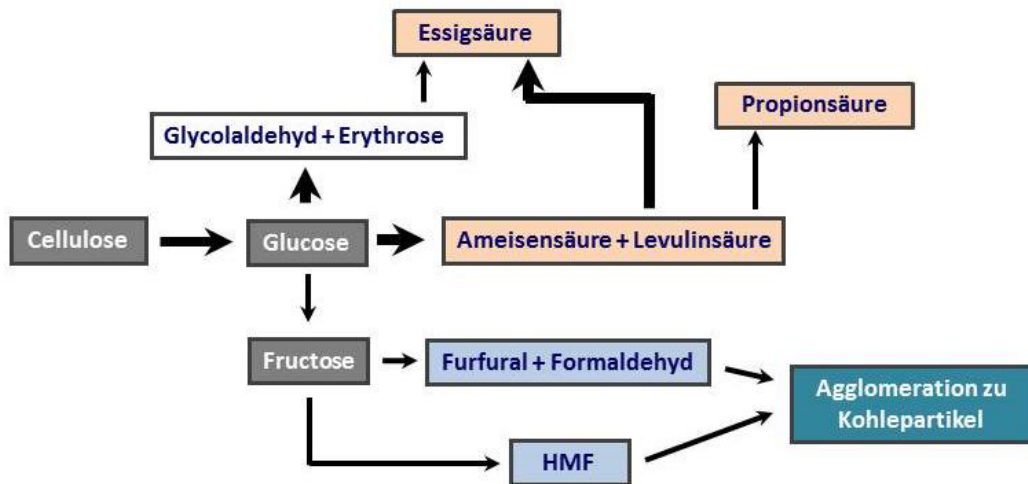


Abbildung 9-3: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus bei der HTC von Kohlenhydraten unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergien. Die Dicke der Pfeile steht für die Größe der Aktivierungsenergie.

Kinetische Messungen verdeutlichen die Bedeutung der Hydrolyse von Cellulose als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Während bei Cellulose auch nach einer Reaktionszeit von 30 h noch ein Anstieg des Kohlenstoffanteils und Veränderungen der chemischen Struktur beobachtet werden, sind bei ihren Abbauprodukten kaum noch Veränderungen im Feststoff zu erkennen. Zwar werden durch Dehydratisierungsreaktionen vermehrt Alken- und Carbonylbindungen gebildet, diese führen jedoch zu keiner signifikanten Erhöhung des Kohlenstoffanteils. Bemerkenswert ist zudem, dass ausgehend von Glucose deutlich geringere Kohlenstoffeffizienzen im Feststoff erreicht werden, folglich mehr wasserlösliche Komponenten entstehen. Dies spricht für eine höhere Reaktionsordnung des Geschwindigkeitsgesetzes der Säure- als der Feststoffbildung bezogen auf Glucose. Zur Maximierung der Feststoffausbeute sind daher hohe Konzentrationen an Glucose zu vermeiden. Durch die kinetischen Messungen der einzelnen Komponenten konnten Neben- und Parallelreaktionen identifiziert und in einem Reaktionsschema zusammengefasst werden:

$$k_{\text{Feststoff}} \sim [\text{Glucose bzw. Fructose}]^a$$

$$k_{\text{Flüssigphase}} \sim [\text{Glucose bzw. Fructose}]^b$$

$$b > a$$

Da reale Biomasse meist auch höhere Konzentrationen an Säuren und Salzen enthält, wurde der Einfluss von **Zusätzen** auf den Reaktionsverlauf analysiert. So werden die meisten

Reaktionen wie Hydrolyse und Dehydratisierung deutlich durch die Anwesenheit von Säuren begünstigt. Jedoch werden auch wesentlich höhere Mengen an Säuren gebildet. Vermutlich verursacht die höhere Hydrolysegeschwindigkeit eine höhere Glucosekonzentration. Andererseits liegt weniger Fructose in Lösung vor, welche HMF, Furfural und Trihydroxybenzol bildet. Die Zugabe von Basen hingegen verlangsamt die Hydrolyse und vermeidet folglich hohe Konzentrationen an Glucose. Jedoch vermindern sie auch den Anteil an Dehydratisierungsreaktionen und begünstigt den Abbau der Intermediate zu kleineren Fragmenten durch Retroaldolreaktionen. So werden bei höheren Reaktionstemperaturen und unter Baseneinfluss vermehrt wasserlösliche Aldehyde gebildet. Das Reaktionsverhalten nähert sich der Hydrothermalen Verflüssigung.

Lignin

Neben Kohlenhydraten ist Lignin ein wichtiger Bestandteil holzartiger Biomasse. Um das Reaktionsverhalten von Lignin zu untersuchen, wurde die Modellkomponenten Protobind 1000 bei Temperaturen von 130-230 °C, unter Variation der Reaktionszeit und der Zusätze umgesetzt.

Lignin bildet schon bei einer **Reaktionstemperatur** von 130 °C einen braunkohleähnlichen Feststoff mit einem hohen Kohlenstoffanteil. Bereits als Edukt besitzt Lignin einen hohen Kohlenstoffanteil (61,9 % (g g^{-1})), der jedoch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur weiter gesteigert werden kann. Im Gegensatz dazu vermindert sich die Kohlenstoffeffizienz jedoch deutlich.

Auch in **kinetischen Messungen** wird eine vergleichsweise rasche Umsetzung von Lignin beobachtet. Im Feststoff sowie in der wässrigen Phase werden bereits nach 1 h kaum noch Veränderungen beobachtet. Lignin besitzt bereits als Edukt eine stark durch aromatische Komponenten geprägte Struktur. Durch die hydrothermale Behandlung werden diese, meist durch Etherbindungen verknüpften, Strukturen aufgebrochen und Bereiche mit einem hohen Sauerstoffanteil abgespalten. Die verbleibenden aromatischen Strukturen bilden dann wieder durch Ausbildung von Etherbindungen oder durch Aldolkondensation einen Feststoff.

Während kein signifikanter Einfluss von **Zusätzen** auf die chemische Struktur des Feststoffes zu erkennen ist, wird die Zusammensetzung der wässrigen Phase durch Säuren bzw. Basen beeinflusst. So werden höhere Konzentrationen an Säuren wie Propion-, Ameisen- und Glykolsäure unter Zusatz von Basen gebildet. Sie führen vermehrt zur Retroaldolreaktionen, die zur Bildung von kleineren Komponenten und folglich auch zu Säuren beitragen. Unter Zusatz von Säuren hingegen werden bei tieferen Temperaturen hohe Konzentrationen an

Furfural beobachtet. Säuren fördern zum einen die Hydrolyse, zum anderen jedoch vor allem Dehydratisierungsreaktionen und tragen folglich zur Bildung von Alkenstrukturen wie in Furfural bei.

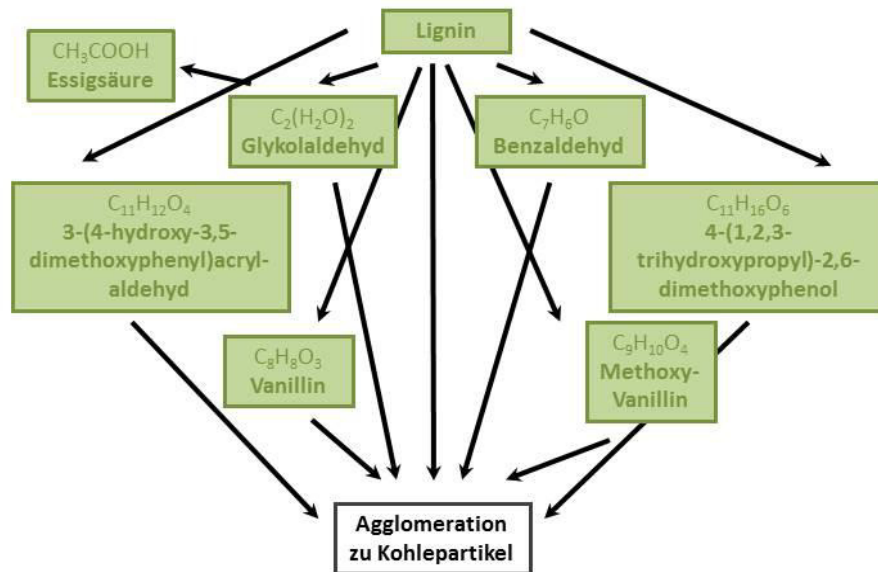


Abbildung 9-4: Schematische Darstellung der Prozesse während der HTC von Lignin.

Kohlenhydrat/Lignin-Gemische

Bei der Umsetzung von Kohlenhydrat/Lignin-Gemischen zeigt sich eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten. Bei der Umsetzung von Lignin werden hohe Konzentrationen an Säuren gebildet. Diese sorgen nicht nur für eine beschleunigte Hydrolyse der Cellulose, sondern auch für vermehrt stattfindende Dehydratisierungsreaktionen. Die dabei gebildeten Komponenten sorgen im Gegensatz dazu für eine bessere Einbindung der Lignin-Fragmente in den Feststoff. Es können somit folgende Wechselwirkungen nachgewiesen werden:

- Senkung des pH-Wertes durch die rasche Umsetzung von Lignin
 - Beschleunigte Hydrolyse von Cellulose und Katalyse von Dehydratisierungsreaktionen
- Etherbindungen zwischen den Fragmenten des Kohlenhydrats und des Lignins
 - Steigerung der Kohlenstoffeffizienz und verbesserte Einbindung von Lignin-Fragmenten in den Feststoff

Kohlenhydrat/Protein-Gemische

Als dritter Bestandteil von Biomasse wurden Proteine untersucht. Proteine selbst zeigen unter hydrothermalen Bedingungen keinerlei Feststoffbildung. Sie werden meist decarboxyliert oder deaminiert. Durch Zusatz von Kohlenhydraten können jedoch Proteinfragmente im Feststoff gebunden werden.

Die Hydrolyse von Casein als Modellgemisch erfolgt bereits bei tiefen Temperaturen von 150 °C vollständig. Die dabei entstehenden Aminosäuren unterliegen zum Beispiel Deaminierungsreaktionen. Dadurch gelangt Ammoniak in die Reaktionslösung. Dies führt zu einem Anstieg des pH-Wertes und verlangsamt die Hydrolyse von Cellulose sowie die Dehydratisierungsreaktionen. So werden zu einem späteren Zeitpunkt höhere Konzentrationen an Zwischenprodukten wie Fructose, HMF und Furfural gefunden.

Neben diesem Einfluss durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen werden Interaktionen zwischen den Abbauprodukten beobachtet. So werden stickstoffhaltige Strukturen wie Imine oder Melanoide im Feststoff gefunden. Auch verändert sich durch die Amadori-Umlagerung und die Maillardreaktion die Struktur des Feststoffes.

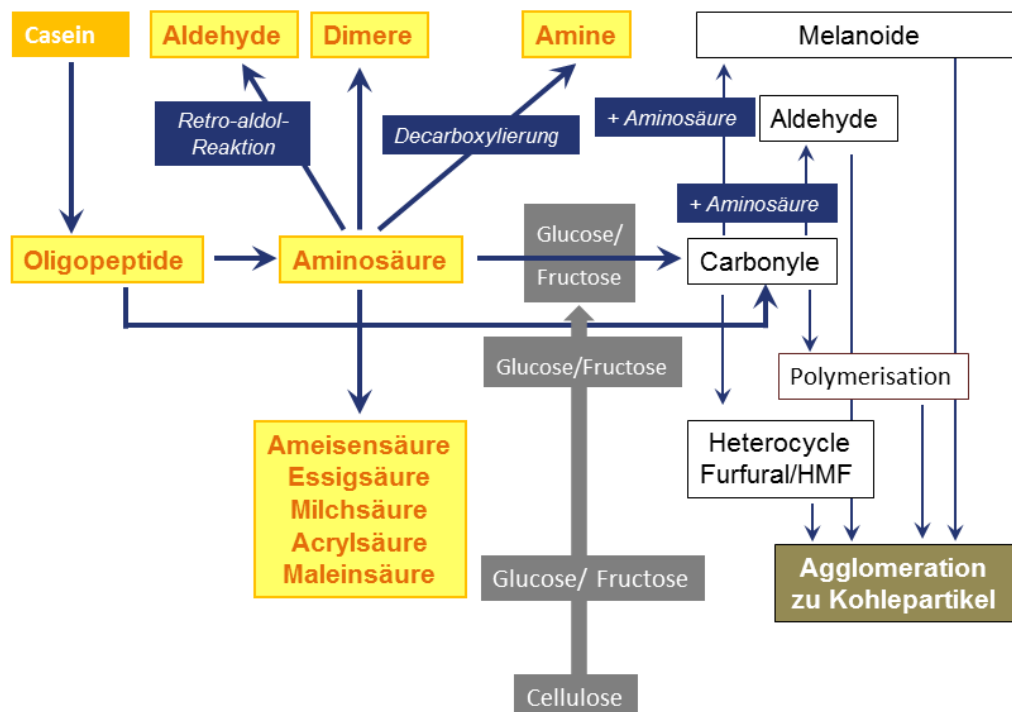


Abbildung 9-5: Schematische Darstellung der ablaufenden Vorgänge während der HTC von Protein/Kohlenhydrat-Gemischen.

Neben einer Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Maximierung der Feststoffausbeute und des Kohlenstoffanteils, kann diese Reaktion auch genutzt werden, um einen hochspezifischen Kohlenstoffträger mit den gewünschten Eigenschaften und funktionellen Gruppen zu synthetisieren. Diese Materialien können nicht nur Anwendung in der Katalyse sondern auch z.B. als Elektrodenmaterialien finden.

10. Ausblick

In dieser Arbeit wurde die hydrothermale Umsetzung der Biomassemodellkomponenten Cellulose, Lignin und Casein und ihren Gemischen genauer untersucht. Darüber hinaus sind jedoch in der Biomasse noch Fette und Öle enthalten deren Einfluss berücksichtigt werden muss. Zudem ist eine genauere Untersuchungen von identifizierten Zwischenprodukten bei der HTC von Lignin und Casein, wie es in dieser Arbeit für Cellulose durchgeführt worden ist, sinnvoll, um den Reaktionsverlauf im Detail zu verstehen. Auch sind bislang nur die Gemische mit Kohlenhydraten analysiert worden. Abbildung 10-1 zeigt die Zusammensetzung der Biomasse und die bereits untersuchten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Modellkomponenten.

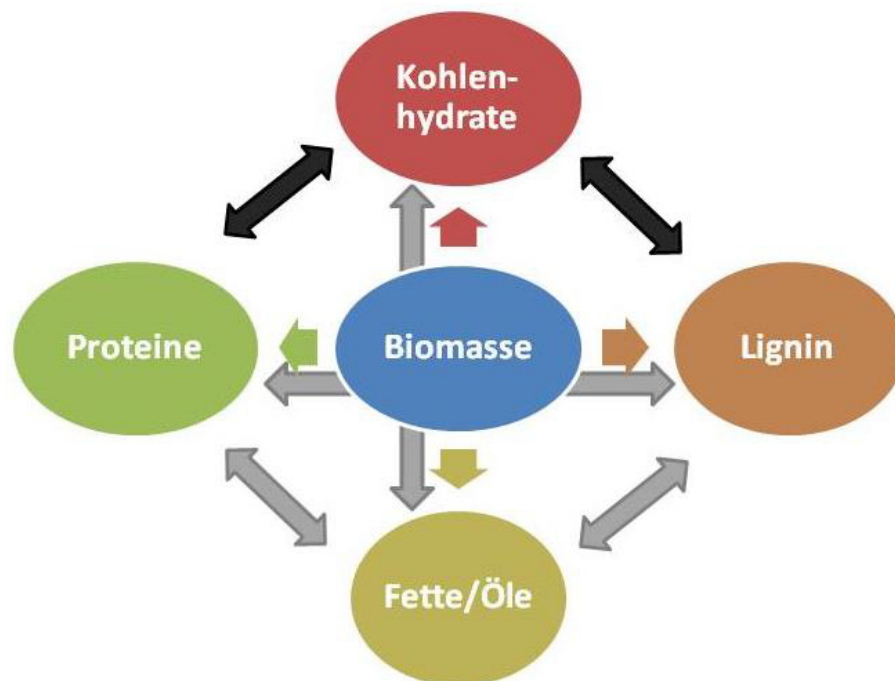


Abbildung 10-1: Schematische Darstellung der Zusammensetzung von Biomasse aus Modellkomponenten. Die schwarzen Pfeile stellen die bereits untersuchten Wechselwirkungen zwischen den Modellkomponenten dar, während die grauen Pfeile die noch zu untersuchenden Interaktionen darstellen.

Aufbauend auf den hier vorgestellten Ergebnissen sind kinetische Simulationen sinnvoll, die den Reaktionsverlauf beschreiben und voraussagen können. Durch Verwendung realer Biomasse können die vorausgesagten Ergebnisse überprüft und das Modell verbessert werden.

11. Literaturverzeichnis

- [Aid-07] T. M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, *J. of Supercritical Fluids* **2007**, 40, 381-388.
- [Aki-98] N. Akiya, P. E. Savage, *AlChE Journal* **1998**, 44, 2, 405-415.
- [Aki-02] N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2725-2750.
- [Alt-12] S. M. Althause, K. Mao, G. J. Kennedy, M. Pruski, *Energy & Fuels* **2012**, 26, 4405-4412.
- [Ama-31] W. Amadori, *Atti. Reale Accad. Nazl. Lincei* **1931**, 6, 13, 72.
- [Ami-75] S. Amin, R. C. Reid, M. Modell, *The American Society of Mechanical Engineers (ASME)* **1975**, Paper No.75-ENAs-21.
- [An-97] J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8, 2505-2511.
- [And-10] H. A. Andreas, S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, *Carbon* **2010**, 48, 1252 und 3313.
- [Ant-06] M. Antonietti, *Max Planck Forschung*, **2006**, 4, 77-78.
- [Ash-09] S. N. Ash, A. Mallick, *IE(i) Journal-CH* **2010**, March 90, 18-21.
- [Bac-09] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M. M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 9644-9654.
- [Bac-11] N. Baccile, G. Laurent, C. Coelho, F. Babonneau, L. Zhao, M.-M. Titirici, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 8976-8982.
- [Bad-78] J. L. Bada, M.-Y. Shou, *Earth and Planetary Science Letters* **1978**, 47, 67-76.
- [Bak-94] G. B. Baker, R. T. Coutts, A. Holt, *Zeitschrift für pharmakologische und toxikologische Methoden* **1994**, 31, 3, 141-148.
- [Ban-78] G. M. Bancroft, B. D. Boyd, D. K. Creber, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 4, 1008-1013.

-
- [Bel-92] A. B. Bjerre, E. Soerensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 6, 1574-1577.
- [Ber-28] E. Berl, A. Schmidt, *Justus Liebig Annalen der Chemie*, **1928**, 461, 192-220.
- [Bil-11] P. Biller, A. B. Ross, *Bioresource Technology* **2011**, 102, 215-225.
- [BMU] Bundesministerium für Umwelt, *Naturschutz und Reaktorsicherheit*, **2004**.
- [Boe-64] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angewandte Chemie* **1964**, 76, 17.
- [Boe-66] H. P. Boehm, *Angewandte Chemie* **1966**, 78, 12, 617.
- [Bue-02] W. Buehler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *J. Supercritical Fluids* **2002**, 22, 37-53.
- [Bun-12] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen (AGEB), 2012.
- [Con-66] J. F. Connolly, *J. Chem. Eng. Data* **1966**, 11, 13-16.
- [Cox-07] J. S. Cox, T. M. Seward, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, 71, 2264-2284.
- [Cro-71] J. R. Cronin, D. A. Long, T. G. Truscott, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 7, 2096-2100.
- [Dav-05] L. Davin, N. Lewis, *Current Opinion in Biotechnology* **2005**, 16, 407-415.
- [Dem-10] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti, F. Goettmann, M.-M. Titirici, *Catalysis Today* **2010**, 150, 115-118.
- [Des-11] www.desertec.org/de/
- [Din-71] DIN 53240: Bestimmung der Hydroxylzahl, *Beuth-Verlag* **1971**, Berlin.
- [Dro-08] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsen Magazin* **2008**, 1, 10-24.
- [Dum-04] S. Dumitriu, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, CRC Press **2004**.
- [Dur-12] M. M. Durfo, *Praktikum Organische Chemie* **2012**, wikibooks.de.

-
- [Fai-05] M. Faisal, N. Sato, A. T. Quitain, H. Daimon, K. Fujie, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5472-5477.
- [Fai-06] M. Faisal, N. Sato, A. T. Quitain, H. Daimon, K. Fujie, *International Journal of Chemical Kinetics* **2007**, 39, 3, 175-180.
- [Fal-11a] C. Falco, F. Perez Caballero, F. Babonneau, C. Gervais, G. Laurent, M.-M. Titirici, N. Baccile, *Langmuir* **2011**, 27, 14460-14471.
- [Fal-11b] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2011**, 13, 3273-3281.
- [Fau-06] M. Faulstich, K. Greiff, W. Mayer, M. Mocker, P. Quciker, D. Schieder, *Abfalltage Baden-Württemberg* **2006**, Stuttgart.
- [FBe-28] F. Bergius, *Die Naturwissenschaften*, **1928**, Heft I, 1-10.
- [Fen-89] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, de Gruyter* **1989**, 613.
- [Fis-23] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chemie*, **1923**, 4, 193-197.
- [Fig-99] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* **1999**, 37, 1379-1389.
- [Fra-77] Franck, Knoop, Kohleveredelung, *Chemie und Technologie* **1977**, Springerverlag Heidelberg.
- [Fue-10] A. B. Fuertes, M. Camps Arbestain, M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, S. Fiol, R. López, R. J. Smernik, W. P. Aitkenhead, F. Arce, F. Macias, *Soil Research* **2010**, 48, 7, 618-626.
- [Gen-09] W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, *Fuel* **2009**, 88, 1, 139-144.
- [Gui-09] M. Guiotoku, C. R. Rambo, F. A. Hansel, W. L. E. Magalhaes, D. Hotza, *Materials Letters* **2009**, 63, 2707-2709.
- [Har-76] P. E. Hare, *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* **1976**, 75, 801-806.
- [Hay-00] S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-Garcia, F. Carrasco-Marin, J. River-Utrilla, J. P. Joly, *Carbon* **2000**, 38, 1297-1308.

-
- [Hei-10] S. M. Heilmann, H. T. Davis, L. R. Jader, P. A. Lefebvre, M. J. Sadowsky, F. J. Schendel, M. G. Van Keitz, K. J. Valentas, *Biomass and Bioenergy* **2010**, 34, 6, 875-882. i
- [Hoc-11] Elisabeth Hocke, *Bachelorarbeit* **2011**, TU Darmstadt.
- [Hod-53] J. E. Hodge, *J. Agric. Food. Chem.* **1953**, 1, 928-943.
- [Hoe-11] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy Fuels* **2011**, 25, 1802-1810.
- [Hor-85] J. Horvat, B. Klaic, B. Metelko, V. Sunjic, *Tetrahedron Letters* **1985**, 26, 17, 2111-2114.
- [Hou-86] T. J. Houser, D. M. Tiffany, Z. Li, M. E. McCarville, M. E. Houghton, *Fuel* **1986**, 65, 827-832.
- [Hou-89] T. J. Houser, C. C. Tsao, J. E. Dyla, M. K. Van Atten, M. E. McCarville, *Fuel* **1989**, 68, 323-327.
- [Hou-96] T. J. Houser, X. Liu, *T. J. of Supercritical Fluids* **1996**, 9,3, 167-171.
- [Isb-58] H. S. Isbell, H. L. Frush, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 9, 1309-1319.
- [Iye-97] S. D. Iyer, M. T. Klein, *J. Supercrit. Fluids* **1997**, 10, 191-200.
- [Kab-97] B. M. Kabyemala, T. Aschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1552-1558.
- [Kab-99] B. M. Kabyemala, T. Aschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Ing. Eng. Chem.* **1999**, 38, 2888-2895.
- [Kam-08] E. Kamio, H. Sato, S. Takahashi, H. Noda, C. Fukuhara, T. Okamura, *J. Mater Sci.* **2008**, 43, 2179-2188.
- [Kan-01] A. Kang, A. T. Quitain, H. Daimon, R. Noda, N. Goto, H. Hu, K. Fujie, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2001**, 79, 65-70.
- [Kar-05a] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, T. Oshiki, T. Kishimoto, *Chemical Engineering Journal* **2005**, 108, 127-137.

-
- [Kar-05b] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, 80, 1097-1102.
- [Kat-92] A. R. Katritzky, F. J. Luxem, R. Murugan, J. V. Greenhill, M. Siskin, *Fuels* **1992**, 6, 450-455.
- [Kat-96] A. R. Katritzky, S. M. Allin, M. Siskin, *ChemInform* **1996**, 27, 48, 399-406.
- [Kle-08] M. Kleinert, T. Barth, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1371-1379.
- [Kli-06] D. Klingler, *Dissertation* **2006**, Technische Universität Darmstadt.
- [Koc-98] A. Koch, A. Krzton, G. Finqueneisel, O. Heintz, J.-V. Weber, T. Zimny, *Fuel* **1998**, 77, 563-569.
- [Koh-10] S. Kohl, *Dissertation* **2010**, Technische Universität Darmstadt.
- [Koo-77] C. Kooyman, K. Vellenga, H. G. J. de Wilt, *Carbohydrate Research* **1977**, 54, 33-44.
- [Kre-50] D. Van Krevelen, *Fuel*, **1950**, 29, 269-284.
- [Kru-05a] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, T. Henningsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3013-3020.
- [Kru-05b] A. Kruse, E. Dinjus, *Z. Phys. Chem.* 2005, 219, 341-366.
- [Kru-07] A. Kruse, P. Maniam, F. Spieler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 87-96.
- [Kun-08] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muler, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 16869-16878.
- [Lan-06] L. A. Langley, D. E. Villanueva, D. H. Fairbrother, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 169-178.
- [Las-01] K. Lászlá, K. Josepovits, E. Tombácz, *Analytical Sciences* **2001**, 17, i1741-1744.
- [Led-90] F. Ledl, E. Schlecher, *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 565-594.
- [Les-99] H. P. Lesutis, R. Glaser, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Chem. Commun.* **1999**, 20, 2063-2064.

-
- [Li-03] J. Li, T. B. Brill, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5987-5992.
- [Lia-09] X. Liang, J. Yang, *Catalysis Letters* **2009**, 132, 3-4, 460-463.
- [Liu-10] Z. Liu, F.-S. Zhang, J. Wu, *Fuel* **2010**, 89, 510-514.
- [Lui-94] G. C. A. Luijkx, W. van der Horst, S. O. A. Kaskinen, F. van Rantwijk, H. van Bekkum, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1994**, 28, 245-254.
- [Mai-12] L. C. Maillard, *Comptes-Rendus de l'académie de Sciences (Paris)* **1912**, 156, 148-149.
- [Mar-01] S. I. F. S. Martins, W. M. F. Jongen, M. A. J. S. Van Boekel, *Trends in Food Science & Technology* **2001**, 11, 364-373.
- [Mil-69] F. D. Mills, B. G. Baker, J. E. Hodge, *J. Agric. Food Chem.* **1969**, 17, 4, 723-727.
- [Miz-96] T. I. Mizan, P. E. Savage, R. M. Ziff, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 403-408.
- [Mok-92] W. S. Mok, M. J. Antal Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 94-100.
- [Mor-97] C. Morena-Castilla, F. Carrasco-Marin, A. Mueden, *Carbon* **1997**, 35, 1619-1626.
- [Mot-02] D. S. Mottram, B. L. Wedzicha, A. T. Dodson, *Nature* **2002**, 419, 448-449.
- [Muc-03] L. A. Mucci, P. W. Dickman, G. Steineck, H.-O. Adami, K. Augustsson, *British Journal of Cancer* **2003**, 88, 84-89.
- [Ott-06] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* **2006**, 8, 214-220.
- [Pfe-11] C. Pfeifer, *Masterarbeit* **2011**, Technische Universität Darmstadt.
- [Qia-93] Y. Qian, M. H. Engel, S. A. Macko, S. Carpenter, J. W. Deming, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1993**, 57, 3281-3293.
- [Qui-01] A. T. Quitain, N. Sato, H. Daimon, K. Fujie, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 5885-5888.
- [Ram-87] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. S. Nok, M. J. Antal Jr., *Fuel* **1987**, 66, 1364-1371.

-
- [Reb-59] C. J. Rebert, W. B. Kay, *AlChE* **1959**, 5, 285-289.
- [Rep-49] W. Reppe, Neue Entwicklung auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, *Springer*, Berlin, **1949**.
- [Rep-50] W. Reppe, Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, *Generalstabens Litografiska Anst.*, **1950**.
- [Riz-99] G. P. Rizzi, R. Teranishi, E. L. Wick, I. Hornstein, Flavor Chemistry/The Strecker degradation and its contribution to food flavor **1999**, Springer.
- [Riz-03] G. P. Rizzi, *Food Rev. Int.* **2003**, 19, 375-395.
- [Ros-02] J. Rosén, K.-E. Hellenäs, *The Analyst* **2002**, 127, 880-882.
- [Sak-99] K. Sakanishi, N. Ikeyama, T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2177-2181.
- [San-03] E. B. Sanders, A. I. Goldsmith, J. I. Seeman, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, 66, 29-50.
- [Sas-98] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, *The Journal of Supercritical Fluids* **1998**, 13, 1-3, 261-268.
- [Sat-04] N. Sato, A. T. Quitain, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3217-3222.
- [Sav-99] P. E. Savage, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2, 603-622.
- [Sav-04] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Broc, *AlChE Journal* **1995**, 41, 7, 1723-1778.
- [Sch-08] J. Schwenkenbecher, *Berliner Zeitung*, 25.08.**2008**.
- [Sev-09a] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4195 – 4203.
- [Sev-09b] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2009**, 47, 2281-2289.
- [Sha-02] R. K. Sharma, J. B. Wooten, V. L. Baliga, P. A. Martoglio-Smith, M. R. Hajaligol, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 771-783.
- [Spe-58] J. C. Speck Jr., *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1958**, 13, 63-103.

-
- [Sun-04] X. Sun, Y. Li, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 607-611.
- [Sun-06] B. Sundqvist, O. Karlsson, U. Westermarck, *Wood Sci. Technol.* **2006**, 40, 549-561.
- [Sur-93] J. Surygala, R. Wandas, E. Sliwka, *Fuel* **1993**, 72, 409-411.
- [Tay-01] J. D. Taylor, J. I. Steinfeld, J. W. Tester, *Ind. Eng Chem. Res.* **2001**, 40, 67-74.
- [Tes-99] J. W. Tester, J. A. Cline, *Corrosion* **1999**, 55, 1088-1100.
- [Tit-07a] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New. J. Chem.* **2007**, 31, 787-789.
- [Tit-07b] M.-M. Titirici, A. Thomas, S. Yu, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4205-4212.
- [Tit-09] M.-M. Titirici, R. Demir-Cakan, N. Bacille, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 484-490.
- [Tit-12] M.-M. Titirici, R. J. White, L. Zhao, *Green* **2012**, 2, 1, 24-40.
- [Tje-05] B. F. Tjeerdsma, H. Militz, *Holz als Roh-und Werkstoff* **2005**, 63, 102-111.
- [Tow-88] S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 143-149.
- [Tre-95] R. Tressl, C. Nittka, E. Kersten, *J. Agric. Food Chem.* **1995**, 43, 1163-1169.
- [Tsa-92] C. C. Tsao, Y. Zhou, X. Liu, T. J. Houser, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 107-113.
- [Val-64] J. R. Vallentyne, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1964**, 28, 157-188.
- [Wat-05] M. Watanabe, Y. Aizawa, R. Iida, T.M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, *Carbohydrate Research* **2005**, 340, 1925-1930.
- [Whi-11] R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Green Chemistry* **2011**, 13, 2428-2434.
- [WHO-02] WHO FAO/WHO, *Consultation on the health Implications of Acrylamid in Food* 25.-27. June **2002**, Geneva.
- [Wie-49] T. Wieland, L. Wirth, *Chemische Berichte* **1949**, 82, 468-473.

-
- [Woh-12] S.-A. Wohlgemuth, F. Vilela, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Green Chemistry* **2012**, 14, 741-749.
- [Xu-97] X. Xu, M. J. Antal Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 23-41.
- [Xu-08] C. Xu, N. Lad, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 635-642.
- [Yan-09] W. Yan, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, V. R. Vasquez, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2009**, 28, 3, 435-440.
- [Yao-07] C. Yao, Y. Shin, L. Wang, C.F. Windisch Jr., *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 42, 15141-15145.
- [Yay-96] V. A. Yaylayan, A. Huyghues-Despointes, *J. Agric. Food Chem* **1996**, 44, 672-681.
- [Yos-99] H. Yoshida, M. Terashima, Y. Takahashi, *Biotechnol. Prog.* **1999**, 15, 1090-1094.
- [Yu-98] J. Yu, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1, 2-10.
- [Zha-88] Y. Zhang, M. Chien, C.-T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **1988**, 36, 992-996.
- [Zha-10] L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Carbon* **2010**, 48, 3778-3787.
- [Zie-96] U. Zielke, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* **1996**, 34, 983-998.
- [Zho-07] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon* **2007**, 45, 785-796.
- [Zhu-94] Q. L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, *Energy & Fuels* **1994**, 8, 714-718.

12. Anhang

Darmstadt, 18.03.2014

Miriam Liebeck
Kantstraße 19
67549 Worms

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Miriam Liebeck

Darmstadt, 18.03.2014

Miriam Liebeck
Kantstraße 19
67549 Worms

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Miriam Liebeck

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Miriam Liebeck
Anschrift	Kantstraße 19 67549 Worms
Geburtstag	29.07.1983
Geburtstort	Bensheim in Hessen

Schulausbildung

1990 – 1994	Grundschule Einhausen
1994 – 2003	Altes Kurfürstliches Gymnasium, Bensheim

Studium

10/03 - 09/05	Grundstudium an der Technischen Universität Darmstadt
10/05 – 09/06	Studium an der Universidad Alcalá de Henares, Madrid
10/06 – 08/09	Hauptstudium an der Technischen Universität Darmstadt
02/09 – 08/09	Diplomarbeit im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makro-molekulare Chemie Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Promotion

09/09 – 09/12	Promotionsstudentin und wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Darmstadt, im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makro-molekulare Chemie Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
---------------	--

Beruf

Seit 10/12 -	Laborteamleiter in der BASF SE
--------------	--------------------------------

Darmstadt, 18.03.2014

Miriam Liebeck